



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *Institut National Polytechnique de Toulouse*
Discipline ou spécialité : *Génie énergétique et de l'environnement*

Présentée et soutenue par *Mohamed Hédi Romdhana*
Le *1er décembre 2009*

Titre : *Conception, modélisation et évaluation environnementale d'un procédé de valorisation de boues organiques en combustibles solides*

JURY

Gilles Trystram, Professeur (AgroParisTech, Paris) Rapporteur
Denis Maillet, Professeur (INPL, Nancy) Rapporteur
Jalila Sghaier, Maître assistant (ENIM, Tunisie)
Antonio Morán, Professeur (Université de Léon, Espagne)
Mireille Montréjaud-Vignole, Maître de conférences HdR (INPT, Toulouse) Co-directrice de thèse
Valérie Simon, Maître de conférences HdR (INPT, Toulouse)
Didier Lecomte, Professeur (EMAC-Albi) Directeur de thèse
Bruno Ladevie, Maître assistant (EMAC-Albi)

Ecole doctorale : *Mécanique énergétique, génie civil & procédés*
Unité de recherche : *Ecole des Mines d'Albi-Carmaux et (école nationale supérieure des ingénieurs en art chimique et technologique*
Directeur(s) de Thèse : *Didier Lecomte et Mireille Montréjaud Vignole*

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

THÈSE

**Mémoire présenté au jury pour l'obtention du grade de
Docteur, spécialité « Génie Énergétique et de l'environnement »**

par

Mohamed Hédi Romdhana

CONCEPTION, MODÉLISATION ET ÉVALUATION ENVIRONNEMENTALE D'UN PROCÉDÉ DE VALORISATION DE BOUES ORGANIQUES EN COMBUSTIBLES SOLIDES

Composition du Jury :

M. GILLES TRYSTRAM	Professeur (AgroParisTech, Paris)	Rapporteur
M. DENIS MAILLET	Professeur (INPL, Nancy)	Rapporteur
M ^{me} JALILA SGHAIER	Maître assistant (ENIM, Tunisie)	
M. ANTONIO MORÁN	Professeur (Université de Léon, Espagne)	
M ^{me} MIREILLE MONTRÉJAUD-VIGNOLES	Maître de conférences HdR (INPT, Toulouse)	Co-directrice de thèse
M ^{me} VALÉRIE SIMON	Maître de conférences HdR (INPT, Toulouse)	
M. DIDIER LECOMTE	Professeur (EMAC-Albi)	Directeur de thèse
M. BRUNO LADEVIE	Maître assistant (EMAC-Albi)	

**Thèse effectuée conjointement au Centre RAPSODEE (Ecole des mines d'Albi) et
au LCA (Ensiacet)**

AVANT PROPOS

CETTE thèse s'inscrit dans cadre du projet **VADHOC** (**VA**lorisation des **D**échets **H**umides **O**rganiques en **C**ombustible solides). Ce projet a été financé par l'**ADEME** (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), le conseil régional de Midi Pyrénées et l'**AVAMIP** (Agence de valorisation en Midi Pyrénées).

Ce travail prolonge une étude antérieure qui porte sur le séchage de la boue organique par le procédé de friture développé au **LGPSD** (laboratoire de génie des procédé et des solides divisés) et qui vise à mettre en contact une phase solide humide divisée (boue d'épuration) et une phase liquide non miscible (une huile alimentaire usagée), pour obtenir un solide granulaire stable, hygiénisé et valorisable comme combustible.

A l'issue de la première étude, certaines questions restaient sans réponses concernant la modélisation et la conception du futur procédé. La présente recherche vise à fournir les éléments nécessaires pour la réalisation de ce procédé satisfaisant des critères de faible impact environnemental et de haute performance énergétique. Le projet a impliqué deux principaux partenaires : le centre **RAPSODEE** (Centre de Recherche d'Albi en génie des Procédés des Solides Divisés, de l'Energie et de l'Environnement) qui a assuré le volet énergétique du projet, et **LCA** (Laboratoire de Chimie Agroindustrielle) de l'**ENSIACET** (école nationale supérieure des ingénieurs en art chimique et technologique) de Toulouse, qui étudie l'impact environnemental du procédé. Un troisième partenaire, le **CERTOP** de l'université de Toulouse II (Centre d'Etude et de Recherche Travail, Organisation, Pouvoir) a participé à une étude sur l'aspect sociologique du procédé et qui ne fait pas partie de cette thèse.

Ce projet a nécessité une collaboration industrielle avec la société **TEMBEC** (usine de pâte à papier située à Saint Gaudens) qui a fourni les boues papetières et la société **Sud Récup** (Collecteur français des huiles alimentaires usagées situé à Muret) qui a fourni les huiles usagées.

REMERCIEMENTS

J'ai eu l'honneur d'avoir comme directeur de thèse monsieur **Didier Lecomte** (Professeur du ministère de l'industrie). Je lui suis très reconnaissant, de m'avoir donné sa confiance pour mener à bien ce travail. J'ai particulièrement apprécié son enthousiasme permanent et ses implications tant humaines que scientifiques. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude pour l'enrichissement qu'il a pu m'apporter et pour le suivi de près de ce travail, afin de valider les principales orientations du travail, qui m'ont en particulier poussé à formaliser les résultats obtenus. Je lui dois beaucoup.

J'exprime ma gratitude à monsieur **Bruno Ladevie** maître de conférences à l'Ecole des Mines d'Albi, mon encadreur qui n'a pas hésité à me faire confiance, malgré toutes les difficultés. Je tiens à le remercier pour sa patience à mon égard durant les étapes de ce travail, pour le suivi de prêt de ce travail et surtout pour sa qualité humaine. J'ai trouvé avec lui le moral pendant les moments difficiles.

Je suis très reconnaissant à Madame Mireille **Montréjaud-Vignoles** maître de conférences à l'ENSIACET, ma co-directrice de thèse pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. J'ai apprécié en elle son ardeur joyeuse et au même temps son conseil responsable.

Je remercie Madame **Valérie Simon** maître de conférences à l'ENSIACET pour le suivi de près du travail effectué au laboratoire LCA et pour le soutien apporté lors de la rédaction d'une partie de ce manuscrit. Malgré tous ses critiques, qui étaient parfois difficiles, ils m'ont été toujours utiles.

C'est avec plaisir que je salue **Caroline Sablayrolles** maître de conférences à l'ENSIACET, soit remercié pour sa collaboration sur l'étude environnementale du procédé et surtout pour son aide administratif à l'école doctorale.

Je remercie également, monsieur **Denis Maillet** professeur à Institut national polytechnique de Lorraine, d'avoir accepté d'être président de jury ainsi que pour ses remarques constructives sur ce travail. J'ai apprécié en lui son implication impressionnante sur certains points du sujet.

Je tiens à remercier aussi monsieur **Gilles Trystram** professeur à AgroParisTech de Massy pour m'avoir fait l'honneur de rapporter et juger ce sujet de recherche.

Je remercie monsieur **Antonio Morán Palao**, professeur à l'université de Léon en Espagne et madame **Jalila Sghaier** enseignant chercheur à l'école nationale des ingénieurs de Monastir en Tunisie, pour leur collaboration, pour leur apport scientifique et pour leur participation au jury.

Je ne saurais exprimer toute ma reconnaissance à madame **Jalila**, pour son soutien et encouragement pour cette thèse.

Mes remerciements vont aussi à tous les techniciens, thésards et les post doc de l'équipe de recherche du centre RAPSODEE, en particulier **Anwar Hamasaid**, **Bernard Auduc**, **Jean Claude Poussin**, **Dénis Marty**, **Carlos Peregrina** et mes collègues de bureau **Marcio Martins**, **Mouna Chkir** et **Cristina Serbanescu**, avec j'ai eu le plaisir d'interagir fréquemment, ainsi pour leurs renseignements et conseils avisés.

Je ne pouvais pas terminer sans une énorme pensée pour ma grande famille et pour ma charmante *Syrine*, celle qui m'a fait oublier l'éloignement de la famille, son amour et sa tendresse n'ont cessé de me guider.

Louange à Dieu, le Maître de l'Univers, le Clément, le Miséricordieux

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

CETTE thèse, m'a eu un important volet expérimental et de modélisation, m'a poussé aussi à approfondir mes compétences en matière de calcul numérique, de s'ouvrir sur le domaine de la chimie analytique et avoir une tendance constante de parfaire mes compétences dans le domaine de l'environnement. Les principaux résultats ont été communiqués par les moyens suivants :

Prix des techniques innovantes

Valorisation énergétique des boues par friture. Premier prix des techniques innovantes pour l'environnement au salon Pollutec 2009, environnement et technique, mardi premier décembre 2009

Brevet d'invention

Dispositif de traitement de biomasse humide par friture (2009). Ecole nationale supérieure des techniques industrielles et des mines d'Albi-Carmaux. Référence : 23544FR

Publications dans une revue internationale

Mohamed Hédi Romdhana, Didier Lecomte, Bruno Ladevie, Caroline Sablayrolles (2009). Monitoring of pathogenic microorganisms contamination during heat drying process of sewage sludge. Process Safety and Environmental Protection. Volume 87, Issue 6, Novembre 2009, Pages 377-386

Mohamed Hédi Romdhana, A. Hamasaiid, B. Ladevie, D. Lecomte (2009). Energy valorization of industrial biomass : Using a batch frying process for sewage sludge. Bioresource Technology, Volume 100, Issue 15, August 2009, Pages 3740-3744

Mohamed Hédi Romdhana, Simon Valérie, Montrejaud Vignoles Mireille, Lecomte Didier. Preliminary study of air emissions (PAHs) during combustion of dried sludge, woody biomass, oil shale and used oil. Submitted to Journal of Hazardous Materials

Mohamed Hédi Romdhana, Sablayrolles Caroline, Montrejaud Vignoles Mireille, Lecomte Didier. Life cycle inventory to design fry-drying process of industrial biomass. Submitted to Waste and Biomass Valorization

Publication dans des actes de congrès avec comité de lecture sur texte complet

Mohamed Hédi Romdhana, Moreau Lucile, Sablayrolles Caroline, Montrejaud Vignoles Mireille, Lecomte Didier, Simon Valérie(2009). The frydrying and Combustion of Industrial Biomass : Technology, and Primary Measure for Gas Emission. Récents Progrès en Génie des Procédés, Marseille, France, n°98. - p594-598

Mohamed Hédi Romdhana, Lecomte Didier, Hamasaid Anwar, Ladevie Bruno (2009). Heat transfer rates during fry-drying of sewage sludge. AFSIA, Lyon, France, n°23.- p.26-27

Mohamed Hédi Romdhana, Lecomte Didier, Hamasaid Anwar, Ladevie Bruno (2009). Thermal drying inactivation of pathogenics populations found in sewage sludge. AFSIA, Lyon, France, n°23.- p.44-45

Mohamed Hédi Romdhana, Hamasaid Anwar, Ladevie Bruno, Lecomte Didier (2009). Étude des transferts thermiques pendant la friture de biomasses industrielles. 14 ème Journées Internationales de Thermique 27-29 Mars, 2009, Djerba, Tunisie

Mohamed Hédi Romdhana, A. Hamasaid, B. Ladevie, D. Lecomte (2008). Energy valorization of industrial biomass : Using a batch frying process for sewage sludge. 2nd International conference of engineering for waste valorisation, University of Patras, 2008. - 8p

Publication dans des actes de congrès avec comité de lecture sur résumé

Mohamed Hédi Romdhana, Ladevie Bruno, Hamasaid Anwar, Lecomte Didier (2008). Fry-drying inactivation of pathogenics populations found in sewage sludge. ECSM'08 - European Conference on Sludge Management Liège, Belgium, 1 et 2 September 2008

Mohamed Hédi Romdhana, Ladevie Bruno, Hamasaid Anwar, Lecomte Didier (2008). Parameter estimation of heat transfer rates during fry-drying of sewage sludge in recycled cooking oil. ECSM'08 - European Conference on Sludge Management Liège, Belgium, 1 et 2 September 2008

Titre CONCEPTION, MODÉLISATION ET ÉVALUATION ENVIRONNEMENTALE D'UN PROCÉDÉ DE VALORISATION DE BOUES ORGANIQUES EN COMBUSTIBLES SOLIDES

Résumé

Le procédé de friture utilise les huiles usagées comme fluide de chauffe pour sécher les boues humides par contact direct tout en incorporant une fraction. Le produit obtenu est un combustible solide à fort pouvoir calorifique, hygiénisé, stockable et transportable sans risque. Une étude expérimentale et théorique a permis d'apporter les éléments nécessaires à la conception du procédé, tant sur le plan énergétique que sur les plans environnemental et sanitaire. Un modèle de cinétique de friture, est proposé pour le séchage et la dynamique d'absorption d'huile, basé sur une loi de diffusion de l'eau dans la boue et un remplacement de l'eau par l'huile volume pour volume. Le modèle est ajusté aux données expérimentales obtenues par méthode gravimétrique sur des cylindres de boues (4-12 mm). Les températures employées varient entre 110°C et 140°C. Le temps de séchage, compris entre 10 et 20 min est réalisable dans une unité de séchage en continu. Un bilan d'énergie a permis de déterminer l'évolution du coefficient de transfert convectif en mettant en évidence trois phases successives. Une corrélation adimensionnelle est proposée, regroupe le flux évaporatoire normé, les caractéristiques thermiques d'huile et la géométrie de la boue. Une étude de la cinétique de destruction thermique des micro-organismes pathogènes a permis de construire un modèle estimant le temps de friture nécessaire pour hygiéniser une boue dont la température est connue dans le temps. Les conditions de friture sous vide à une température d'ébullition de 80°C ont été étudiées et comparées à d'autres procédés de séchage. Enfin, pour évaluer l'insertion du procédé dans une filière de valorisation énergétique par combustion, une étude expérimentale des émissions atmosphériques a été réalisée pour une combustion en lit fixe (850°C). Une attention particulière a été accordée aux émissions des hydrocarbures aromatiques polycycliques vu leurs impacts cancérogènes pour la santé humaine et leur toxicité pour les écosystèmes. Les résultats ont montrés que les émissions de boues frites sont d'environ 5000 $\mu\text{g g}^{-1}$ soit 10 fois plus importantes que celles du bois et 10 fois moins importantes que celles des huiles usagées.

Mots-clés

Transferts de chaleur et de matière, Friture, Séchage, Hygiène, Hydrocarbures Aromatique Polycycliques, boue, micro-organisme

Title DESIGN, MODELING AND ENVIRONMENTAL ASSESSMENT OF THE ORGANIC SLUDGE VALORIZATION INTO SOLID FUELS

Abstract

Fry-drying is an alternative for heat and mass transfer intensification. The process re-uses waste oil as a heating medium for drying by contact with the wet sludge. The fry-dried product is a granular solid fuel with high heating value. The product is sterile, stored, and transported safely. Experimental procedure and theoretical investigation have to provide basic information for the process design, in terms of energy and environment. A kinetic model of frying is proposed for water loss and oil intake. The model has been fitted to the data obtained by a weighing method on sludge cylinders (4-12 *mm* diameter) at an oil temperature ranging from 110°C to 140°C. The drying time between 10 and 20 *min* is effective in a continuous dryer. The global energy balance has enabled the calculation of a convective heat transfer coefficient. The results show that convection is boiling flow dependent. The study suggests a dimensionless correlation involving the normalized boiling flux, thermal oil property, and the sludge size. An estimation of kinetics of thermal destruction of pathogens during vacuum frying (80°C boiling point) was made. The calculations were compared with the current thermal dryer performance. Finally, to evaluate the integration of the process in a sequence of energy recovery by combustion, an experimental study of air emissions was achieved for fixed-bed combustion (850°C). Particularly, the chemical characterization was focused on the 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons a group of highly classified carcinogens. The results showed that emissions of fry-dried sludge are approximately 5000 $\mu\text{g g}^{-1}$ thus 10 times higher than those of wood and 10 times smaller than those of oils.

Keywords

Heat and mass transfer, frying, drying, human health, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Sludge, Micro-organism

SOMMAIRE

TABLE DES MATIÈRES	iii
LISTE DES FIGURES	v
1 INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
PRÉFACE	1
1.1 CONTEXTE	3
1.2 LE PROCÉDÉ DE FRITURE	6
2 MODÉLISATION DES TRANSFERTS DE MASSE PENDANT LE SÉCHAGE PAR FRITURE DE LA BIOMASSE HUMIDE	11
2.1 INTRODUCTION	13
2.2 ENERGY VALORIZATION OF INDUSTRIAL BIOMASS : USING A BATCH FRYING PROCESS FOR SEWAGE SLUDGE	16
2.2.1 Introduction	16
2.2.2 The fry-drying concept	18
2.2.3 Present model	19
2.2.4 Method	22
2.2.5 Result and discussion	22
2.2.6 Conclusion	28
2.3 CONCLUSION	29
3 MODÉLISATION DES TRANSFERTS THERMIQUES PENDANT LE PROCÉDÉ DE FRITURE	33
3.1 INTRODUCTION	35
3.2 MODÉLISATION DES TRANSFERTS THERMIQUES	37
3.2.1 Description du problème physique	37
3.2.2 Bilan d'énergie	37

3.2.3	Propriétés physiques et thermiques	39
3.3	MATÉRIEL ET MÉTHODE	40
3.4	RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	40
3.4.1	Calcul de la cinétique de friture	40
3.4.2	Évolution de la température	41
3.4.3	Calcul des flux de chaleur	42
3.4.4	Évaluation du coefficient de transfert convectif	42
3.5	CONCLUSION	48
4	HYGIÉNISATION DES BOUES AU COURS DU PROCÉDÉ DE FRITURE	51
4.1	INTRODUCTION	53
4.2	MONITORING OF PATHOGENIC MICROORGANISMS CONTAMINATION DURING HEAT DRYING PROCESS OF SEWAGE SLUDGE	56
4.2.1	Introduction	57
4.3	PATHOGENIC ORGANISMS	59
4.3.1	Pathogenic occurrence in sewage sludge	61
4.4	KINETICS OF THERMAL DISINFECTING	63
4.4.1	Thermal drying processing	65
4.4.2	Conclusion	69
4.5	SYNTHÈSE DU CHAPITRE	76
5	ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DES ÉMISSIONS ATMOSPHÉRIQUES LORS DE LA COMBUSTION DE BOUES FRITES	79
5.1	INTRODUCTION	81
5.2	LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES	84
5.2.1	Structure	84
5.2.2	Origine des HAP	84
5.2.3	Quelques propriétés physico-chimiques	84
5.2.4	Distribution gaz-particules	85
5.2.5	Impact sanitaire des HAP	88
5.3	INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE COMBUSTION SUR LES ÉMISSIONS DE HAP	89
5.4	ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES ÉMISSIONS PARTICULAIRES DE HAP	92
5.4.1	Matériel et méthodes	92
5.4.2	Résultats	97
5.5	CONCLUSION DU CHAPITRE	98

CONCLUSION	98
6 CONCLUSION GÉNÉRALE	105
6.1 SYNTHÈSE DES RÉSULTATS	107
6.2 PERSPECTIVES	110
BIBLIOGRAPHIE	113

LISTE DES FIGURES

2.1 Drying behavior of sludge cylinder (8 mm thickness) with oil temperature	25
2.2 Effect of sludge thickness on moisture loss during frying	26
2.3 Predicted and experimental result of sludge's average oil uptake during frying with oil temperature	26
2.4 Relationship between moisture content and oil uptake of fried sludge at different temperatures	27
2.5 The effect of sludge thickness on oil uptake	27
2.6 Lower heating value of fried sludge during the process time	28
2.7 Dispositif expérimental de séchage par friture	31
2.8 Calcul de la sensibilité du modèle de diffusion ($D_w = (aT_\infty + b)\exp((cT_\infty + d)/T_\infty + e\langle M_0 \rangle))$	32
3.1 Mécanismes de transferts de chaleur et de masse pendant la friture d'une particule de boues cylindrique	41
3.2 Détails d'implantation des thermocouples	45
3.3 Variation de la température de boue pour $T_\infty = 130^\circ\text{C}$	46
3.4 Variation de l'énergie interne	47
3.5 Flux de la chaleur d'ébullition pendant la friture	48
3.6 Flux de chaleur d'imprégnation pendant la friture	48
3.7 Coefficient de transfert convectif pendant la friture	49

3.8	Évaluation du coefficient d'échange de chaleur convectif en fonction du régime hydrodynamique des huiles de friture. Calcul adimensionnel ($\nu = 3.6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$; $\alpha = 1.3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$; $\beta = 7.7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; $\lambda = 2.63 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$; $D = 8 \text{ mm}$; $T_{\text{boue brute}} = 20^\circ\text{C}$)	51
4.1	Detail of the experimental setup, (a) fry-drying, (b) agitated conductive drying, (c) indirect drying in thin film, (d) solar drying	70
4.2	survivor curve for a Hepatitis A virus population during fry-drying process	72
4.3	survivor curve for a Hepatitis A virus population during an agitated conductive drying process	73
4.4	survivor curve for a Hepatitis A virus population during a drying of aluminium hydroxyde sludge film by direct contact with a heated surface at 112°C	73
4.5	A survivor curve for a Hepatitis A virus population during a drying of sewage sludge in covered solar system	74
4.6	Comparison of pathogen survivor curve during frying time	74
5.1	Partage des HAP entre la phase gazeuse et la phase particulaire dans l'atmosphère de Chicago, d'après Odabasi <i>et al.</i> (1999)	89
5.2	Structure chimique du <i>benzo(a)pyrène</i> (cancérogène) et du <i>pyrène</i> (non cancérogène)	91
5.3	Effet de la température sur les émissions des HAP ^(a) Khalfi <i>et al.</i> (2000), ^(b) Yan <i>et al.</i> (2004), ^(c) Singh & Vinit (2007), ^(d) Chiang <i>et al.</i> (1992)	92
5.4	Four de combustion	96
5.5	(a) Extraction, (b) Concentration	99
5.6	Pourcentage des HAP pour chaque combustible	104
5.7	Émissions de HAP en fonction de la teneur en carbone du combustible	105

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1

SOMMAIRE

1.1	CONTEXTE	3
1.2	LE PROCÉDÉ DE FRITURE	6

1.1 CONTEXTE

Le traitement des déchets en général et des déchets humides en particulier représente actuellement un défi majeur pour les industries et collectivités. Dans le cadre du traitement des déchets humides, le traitement des boues résiduelles pose des problèmes importants du point de vue environnemental, économique et technologique. En effet, le volume de la production des boues ne cesse d'augmenter car il est lié à l'activité industrielle et humaine. D'autre part le traitement des boues résiduelles urbaines ou industrielles est soumis aux exigences environnementales croissantes.

La production totale de boues d'épuration urbaines recensée dans 15 pays de l'union européenne en 2005, varie entre 2169.6 million de kg de matière sèche en Allemagne et 13.6 million de kg en Roumanie (Eurostat 2009c). En France¹, la production totale a augmentée de 950 million de kg de matière sèche en 2001 jusqu'à 1059 million de kg en 2004, soit une augmentation de 3.67% par an. La projection de la production en 2010 pourrait atteindre environ 1300 million de kg de matière sèche. Prenant en compte la fraction d'eau (75%-90%) restant dans les boues après les traitements conventionnels (déshydratation mécanique), ces chiffres présentés peuvent être décuplés.

La mise en décharge des boues peut se faire de deux manières : (1) mise en dépôt des boues seules et (2) mise en dépôt commun des boues et des déchets solides (Freesenius 1990). Bien que l'enfouissement des boues présente le principal exutoire dans les pays développés, par manque de place ou par souci d'hygiène (environ 40% des boues produites dans l'union européenne), cette solution est sans avenir (Werther & Ogada 1999). L'un des problèmes de la décharge est la nature physique et chimique instable des boues, à savoir : l'émission des gaz (CH_4), l'infiltration des eaux polluées et contamination des eaux souterraines. Certaines dispositions réglementaires établissent des normes sur les propriétés physiques des boues afin de minimiser les risques et respecter les normes de protection des nappes phréatiques. Des indications assez strictes montrent que seulement les boues incinérées et sous forme de cendres peuvent être mises en décharge. Ces restrictions font de la décharge une opération plus coûteuse.

Il ne reste donc plus que la valorisation agricole (épandage) ou la valorisation des boues sous forme de matériaux ou d'énergie. La boue des stations d'épuration a été longtemps appliquée à l'agriculture comme amendement et remblai de sol. Le secteur

1. Données les plus récentes : 2004

agricole est par ailleurs de plus en plus réticent concernant l'épandage des boues de station d'épuration, à cause des risques perçus pour la sécurité environnementale et sanitaire. En France, l'usage agricole des boues d'épuration obtenues à partir des eaux usées urbaines, a baissé de 592500 m³ en 1998 à 465300 m³ en 2004 (Eurostat 2009a).

Le recyclage ou l'élimination des boues constitue ainsi un défi sérieux en raison de sa nature très hétérogène en matières organiques olfactives ou en matières toxiques.

Récemment, différentes technologies modernes ont été introduites, offrant des nouvelles alternatives d'élimination et/ou de valorisation des boues, spécialement avec la décroissance et les contraintes environnementales des autres filières (Fytili & Zabaniotou 2008). Ces technologies peuvent être groupées selon les processus thermiques : (1) séchage, (2) pyrolyse, (3) gazéification, (4) oxydation humide, (5) combustion, (6) incinération et (7) friture. Le but principal du traitement thermique est l'utilisation de l'énergie stockée dans les boues et la minimisation des impacts environnementaux. Les problèmes majeurs rencontrés (Fytili & Zabaniotou 2008) sont la nécessité d'une énergie excessive pour atteindre les hautes températures, les investissements élevés et le besoin d'équipements auxiliaires pour le traitement des gaz pollués.

Lors du séchage thermique des boues, l'eau qu'elles contiennent est vaporisée. Il faut pour cela de l'énergie sous forme de chaleur. La séparation de l'eau libre et des solides est moins coûteuse par déshydratation mécanique que par des méthodes thermiques. Étant donné qu'après la déshydratation mécanique, la concentration en eau est encore de 50 à 80% on peut, pour éliminer le reste de l'eau, faire appel à la vaporisation. La boue séchée doit contenir moins de 10% en eau. Elle peut alors être broyée et utilisée comme engrais ou comme matériau de construction (Fresenius 1990). Le séchage thermique permet ainsi de réduire le coût de transport, la désinfection des boues en la portant à haute température et augmenter la capacité de stockage.

La classification des procédés de séchages est basée sur la méthode de transfert thermique. Dans les systèmes de séchage par convection (séchage direct), les boues sont en contact direct avec l'agent chauffant, généralement du gaz chaud. Le taux de séchage est proportionnel à la surface de contact, à la différence entre l'humidité de l'air de séchage et l'humidité de saturation à la température humide d'interface solide-air et à la turbulence de l'air et sa vitesse (Tchobanoglous *et al.* 2003). Dans les systèmes de séchage par conduction (séchage indirect), les boues sont en contact avec une paroi chauffée par la vapeur d'eau ou un autre fluide chaud. Pour les systèmes radiatifs, l'eau est évaporée par l'énergie radiative fournie des lampes infrarouges, des

résistances électriques ou d'un gaz mis en feu. Généralement, les séchages direct et indirect sont les plus utilisés, le charbon, l'huile, le gaz ou les boues séchées peuvent être utilisés comme moyen d'approvisionnement d'énergie.

L'incinération permet d'obtenir la réduction de volume la plus poussée et la destruction des composés organiques toxiques (Werther & Ogada 1999). Entre 1998 et 2004, la proportion de boues incinérées en France est passée de 154100 m^3 à 178400 m^3 par an (Eurostat 2009b).

Pour assurer une bonne combustion des biomasses humides, il est nécessaire de maintenir une température élevée dans le foyer de combustion. Pour ceci, les méthodes de séchage thermique directes ou indirectes sont également employées, par lesquelles une partie plus ou moins importante de l'eau contenue dans les boues est évaporée. Souvent, les besoins énergétiques essentiels à la combustion nécessitent une chaleur d'appoint en utilisant le pétrole, le gaz, le charbon ou des huiles comme étant un moyen d'approvisionnement d'énergie (Werther & Ogada 1999).

1.2 LE PROCÉDÉ DE FRITURE

Le procédé de friture connaît un intérêt scientifique et industriel dans le domaine alimentaire et environnemental. Des applications innovantes ont été suggérées telles que la torréfaction du café (Grewal 1996), le séchage-texturation des produits gras (avocat, cacao . . .) avant d'accroître leur pressabilité (Hounhouigan *et al.* 1993, Lisse & Raoult-Wack 1998), le procédé de bi-oléothermie du bois de construction qui consiste en une immersion du bois dans un bain d'huile dans le but de sa stabilisation et sa protection contre les intempéries, insectes et autres agents de dégradation (Grenier 2006).

Le procédé de friture constitue une nouvelle alternative au séchage thermique de la boue résiduaire (Peregrina Cambero 2005). Il revendique des améliorations majeures par rapport aux procédés habituellement utilisés :

- La production d'un combustible à fort pouvoir calorifique, stockable et transportable sans risque.
- Une stabilisation et une hygiénisation de la boue permettant de la stocker pendant une durée importante, sans risque de recontamination par des éléments pathogènes ou de dégradation par fermentation.
- Une forte diminution de la consommation d'énergie par récupération de la chaleur contenue dans les buées (compression des vapeurs et condensation)
- Une diminution du volume du sécheur résultant d'une intensification des transferts de chaleur et de matière au cours du contact huile-boue
- Des impacts environnementaux maîtrisés par l'utilisation de faibles débits de matière (faibles émissions gazeuses par comparaison aux séchages traditionnels).

Le travail de thèse de Peregrina Cambero a permis d'étayer et de valider partiellement ces affirmations. Un dispositif d'immersion de la boue a servi d'obtenir des mesures en continue de la perte d'eau et la température à différentes positions du produit. Ces mesures ont permis de caractériser la cinétique de friture, de suivre le déplacement du front de vaporisation et de calculer la résistance externe de convection et la résistance de conduction en croute (Peregrina *et al.* 2006b). Afin d'évaluer la performance environnementale du procédé, une analyse de cycle de vie a été mise en oeuvre en se basant sur une évaluation expérimentale des effluents gazeux issus de la friture (Peregrina *et al.* 2006a). Enfin, une étude technico-économique a permis d'évaluer les coûts d'investissement et de fonctionnement du procédé (Peregrina *et al.* 2008).

Le présent travail de thèse avait également des objectifs multiples. Il devait apporter de nouveaux éléments dans cette validation, dans le cadre d'un programme de réalisation d'une unité pilote expérimentale en continu, satisfaisant des critères de faible impact environnemental, d'efficacité énergétique et présentant des caractéristiques de compacité importante.

L'évolution des réflexions sur la conception et le dimensionnement du pilote a bien entendu eu un impact important sur le contenu de ce travail de thèse.

La solution retenue consistait à récupérer et recycler une partie de l'énergie par la compression mécanique de la vapeur. La solution est économiquement intéressante, car en augmentant le niveau enthalpique de la vapeur, on consomme peu d'énergie au niveau du compresseur. En revanche, on récupère une quantité importante de chaleur par condensation de la vapeur d'eau produite.

La compression mécanique de vapeur implique une diminution de la pression à l'aspiration du compresseur. Pratiquement, la pression doit être fixée à des valeurs assez basses (0.4-0.6 bar absolu), pour protéger le compresseur contre l'élévation de la température de la vapeur d'eau surchauffée ($T < 130^{\circ}\text{C}$). Ceci provoque naturellement une baisse de la température d'ébullition ($80-85^{\circ}\text{C}$). Il fallait donc étudier le procédé de friture sous vide, notamment la cinétique de séchage et la cinétique d'imprégnation d'huile afin de pouvoir calculer les bilans de matière et de chaleur, le temps de séjour et les dimensions de l'installation. Cela n'a pas été possible compte tenu de la méthode gravimétrique utilisée dans l'expérimentation, aussi a-t-il été décidé d'abaisser les températures de travail pour la réalisation des expériences et de la modélisation qui a suivi. Vu les caractéristiques de la boue traitée, notamment son caractère colloïdal et son état non stable pendant les expériences, on a travaillé en pression atmosphérique à des températures qui varient entre 110°C et 140°C (contre des conditions de $120-180^{\circ}\text{C}$ dans les précédents travaux).

Afin de pouvoir déterminer la cinétique de friture et dimensionner le futur pilote, nous avons développé un modèle du séchage par ébullition que nous avons complété par un modèle d'absorption de l'huile. Ces deux modèles vont permettre d'estimer la cinétique de friture dans les conditions souhaitées. Ce premier travail fait l'objet du **premier chapitre**.

Le second défi, également lié à la conception du procédé, consistait à diminuer le temps de séjour pour réduire la durée de traitement. La réduction des temps de séjour implique la prise en compte des particules de faible taille.

Dans le travail de [Peregrina Cambero \(2005\)](#), les expériences de friture ont été

réalisées avec des cylindres de boue de diamètre 15-25 *mm*. Malgré les températures employées qui sont assez élevées, le temps d'expérimentation reste assez long (~3000 s à 120°C). Nous avons donc réduit les tailles des échantillons cylindriques entre 4-12 *mm* et constaté une différence dans les régimes d'ébullition observés. Comment peut-on expliquer les différents régimes ? A quoi peut-on attribuer les transferts de chaleur externe ? Toutes ces questions sont abordées dans le **deuxième chapitre**.

Dans un souci permanent de l'aspect environnemental du procédé, un deuxième volet a été abordé, non seulement en liaison avec les choix technologiques du pilote, mais également en relation avec la filière de valorisation de la boue.

Une première réflexion dans ce sens a permis d'aborder des points sensibles qui présentent une menace importante pour l'homme et l'environnement, notamment le risque sanitaire lié à la présence des micro-organismes pathogènes dans les boues. Les conditions de friture sous vide ne présentent pas les mêmes garanties que la friture atmosphérique en terme d'élimination des germes pathogènes. Il était nécessaire de valider l'hypothèse de l'hygiénisation. Le **troisième chapitre** est donc consacré à l'étude de la cinétique de destruction thermique des micro-organismes pathogènes pendant la friture à différentes températures et par comparaison avec d'autres procédés de séchage plus conventionnels.

Le bilan environnemental de cette filière de valorisation et la mise en place d'une analyse de cycle de vie était un des points forts de l'étude préliminaire [Peregrina Cambero \(2005\)](#). Cela consistait à inventorier tout les flux élémentaire échangés entre chaque étape du procédé et l'environnement. La mesure des émissions issues de la combustion des boues frites n'avait pas fait l'objet d'une étude spécifique. Cette partie du travail, qui a été effectuée au sein du Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (LCA) de l'INP de Toulouse, porte sur l'étude des émissions atmosphériques lors de la combustion des boues frites.

Dans le **quatrième chapitre**, les émissions atmosphériques ont donc été étudiées. Dans ce chapitre une sollicitation est accordée à l'étude des émissions des hydrocarbures aromatiques polycycliques vue leurs impact cancérigène pour la santé humaine et toxique pour l'écosystème.

Le travail de thèse apporte donc un point de vue scientifique dans un contexte fortement pluridisciplinaire lié à la conception d'un nouveau procédé et à son intégration dans une nouvelle filière. Les sujets étudiés portent sur les transferts de matière, les transferts de chaleur, l'hygiénisation, et l'analyse chimique.

Le présent manuscrit s'articule donc en **quatre chapitres**. Chaque chapitre étant constitué d'une introduction qui fait le point sur l'état de l'art, les notions nécessaires pour la compréhension du sujet et présente les lignes directrices du chapitre.

Par la suite le travail expérimental ou de modélisation est présenté en détails, les résultats qui en ont découlé et une discussion autour de ces résultats. Enfin, une conclusion permet de faire la synthèse des principaux résultats.

MODÉLISATION DES TRANSFERTS DE MATIÈRE PENDANT LE SÉCHAGE PAR FRITURE DE LA BIOMASSE HUMIDE

SOMMAIRE

2.1	INTRODUCTION	13
2.2	ENERGY VALORIZATION OF INDUSTRIAL BIOMASS : USING A BATCH FRYING PROCESS FOR SEWAGE SLUDGE	16
2.2.1	Introduction	16
2.2.2	The fry-drying concept	18
2.2.3	Present model	19
2.2.4	Method	22
2.2.5	Result and discussion	22
2.2.6	Conclusion	28
2.3	CONCLUSION	29

Ce chapitre consiste à étudier et modéliser les mécanismes de transfert de matière pendant le procédé de friture de boues humides. Dans ce cadre, un modèle diffusif a été proposé afin de déterminer l'évolution de l'humidité du produit pendant la friture. Un deuxième modèle physique a été développé pour prédire l'absorption de l'huile. Ce travail a été présenté dans le congrès international *WasteEng 08* à Patras, et publié également dans le journal *Bioresouce Technology*. Le texte de la publication est incorporé dans ce chapitre, précédé d'une introduction et suivi d'une synthèse générale.

2.1 INTRODUCTION

Le procédé de friture est un procédé de séchage par ébullition. Un fluide thermique est mis en contact direct avec le produit à sécher, qui consiste en un corps gras non miscible à l'eau telles que les huiles et les graisses. L'ébullition a lieu lorsque la température du produit devient supérieure à la température de saturation de vapeur d'eau à la pression de l'ensemble. Lorsque le produit est immergé dans le fluide thermique, il se produit avec ce dernier des échanges couplés de masse et de chaleur. L'eau liquide dans le produit se déplace de l'intérieur jusqu'à une zone de vaporisation, et quitte la surface sous forme de vapeur. La diminution de l'humidité du produit pendant la friture crée des interstices poreux. Successivement, les huiles ou bien les graisses sont imprégnées dans la matrice poreuse.

L'aspect simultané des transferts de masse et de chaleur, en plus du changement des propriétés physico-chimiques du produit rendent le procédé de friture complexe à modéliser. La connaissance de ces notions est nécessaire pour la conception et la maîtrise du procédé. Le séchage par friture connaît un intérêt scientifique et industriel essentiellement dans le domaine alimentaire.

L'application de cette technologie pour le séchage de la biomasse humide est récente. Les huiles utilisées agissent comme milieu de chauffage et comme un composant du produit final qui améliore son pouvoir calorifique (Peregrina Cambero 2005).

Silva *et al.* (2005) ont réalisé des expériences de friture de boues de station d'épuration dans une friteuse commerciale. Ils ont immergé des échantillons cylindriques (20 – 26 mm de diamètre, et 40 mm de longueur) dans des huiles chauffées à 190°C et 215°C. Leurs résultats montrent que les boues peuvent être séchées à une humidité de 5% après 600 s de friture, le produit obtenu atteint un pouvoir calorifique d'environ 24 MJ/kg. Ils ont montré aussi que la cinétique de séchage est la même en réalisant la friture avec des huiles fraîches et des huiles usagées.

Peregrina Cambero (2005) a étudié également la friture des boues des stations d'épuration en utilisant des huiles alimentaires usagées. La cinétique de séchage est obtenue à partir de mesures de perte de masse réalisées en continu et à des températures entre 120°C et 180°C.

Les deux études mentionnées ci-dessus ont permis de fournir des informations importantes au sujet de la friture de boues. Cependant, les transferts simultanés de l'humidité et de la phase insoluble (huiles, graisses, ...) ne sont pas toujours modélisés.

En revanche, la friture des produits alimentaires fait l'objet de plusieurs investigations scientifiques (Vitrac & Trystram 2005, Baumann & Escher 1995, Pedreschi & Moyano 2005, Chen & Moreira 1997, Ngadi *et al.* 1996, Totte *et al.* 1996). Plusieurs modèles simplifiés ont été développés, les équations de base d'énergie et de masse sont souvent les mêmes, mais le choix des mécanismes de transport, la formulation du milieu, les conditions aux limites et les propriétés physiques varient.

Farkas *et al.* (1996a) ont proposé un modèle mono-dimensionnel, formé de deux zones. La première est une couche externe ou croute, définie selon deux critères : (1) sa température est plus haute que celle du point d'ébullition et (2) sa teneur en eau liquide est négligeable. La deuxième zone correspond au coeur du produit. Cette zone est formée d'une phase solide et d'une phase liquide, dans laquelle la chaleur est transmise par conduction, et sert à chauffer les deux phases. Une partie de la chaleur quitte le coeur par advection (transportée par l'eau). Le modèle tient compte du mouvement de l'interface coeur/croute, initialement inexistante et qui se déplace de la surface vers le coeur.

Yamsaengsung & Moreira (2002) ont utilisé l'approche multiphasique en milieu poreux pour modéliser la friture. Ils ont considéré six phases (l'eau liquide liée et libre, la vapeur d'eau, l'huile, l'air et la matrice solide du produit). Le transport des phases liquides (l'eau et l'huile) est gouverné par deux phénomènes : (1) la capillarité qui dépend à la fois de la saturation de chaque phase et de la température, (2) la convection. En phase gazeuse, le transport est régi par la diffusion moléculaire et la convection. Dans les différentes phases, la convection est exprimée par la loi de Darcy. Au sein du produit la chaleur est transmise par conduction, exprimée en fonction de la conductivité effective et la teneur massique de chaque phase.

Baik & Mittal (2005) ont développé un modèle antisymétrique, sans tenir compte de la formation d'une croute. Dans ce modèle, l'humidité à l'intérieur du produit diffuse vers l'extérieur par un gradient de concentration et s'évapore à la surface. Ainsi, le couplage est modélisé au niveau de la surface, et le transfert de chaleur est affecté par le refroidissement dû à l'évaporation.

Fassano & Mancini (2007) proposent un modèle mathématique, mono-dimensionnel, présenté en premier lieu par une zone intérieure saturée en eau liquide et chauffée. Lorsque la température d'ébullition est atteinte, la vaporisation commence et une zone liquide-vapeur se forme, suivie d'une zone à vapeur pure (la croute correspond au couche extérieure), parfaitement perméable à la vapeur d'eau. Dans la zone mixte les phases sont en équilibre thermodynamique, le transport du

liquide se fait par diffusion avec un coefficient de diffusion constant, et par gradient de pression en phase vapeur. Le gaz de la troisième zone est considéré comme parfait, son déplacement est dû à un gradient de pression. Le modèle ne tient pas compte de la conduction thermique dans la phase vapeur, cette dernière est négligée. Afin d'améliorer leur approche, [Fassano & Mancini \(2008\)](#) ont reformulé leur modèle en remplaçant le transport diffusif de l'eau liquide par un transport capillaire. La perméabilité de la vapeur est prise comme fonction de la température.

Les modèles présentés négligent l'effet thermique de l'huile, dans le cas où les proportions massiques entre l'huile et le produit se rapprochent, et ainsi l'effet de la vapeur émise dans l'huile.

La plupart des problèmes d'imprégnation de la phase insoluble peuvent être résumés en trois approches : (1) le transport sous l'effet d'une pression capillaire, (2) le transport sous l'effet d'un gradient de pression, ou (3) le transport spontané par diffusion moléculaire. [Moreira *et al.* \(1999\)](#) ont présenté une relation physique entre l'absorption d'huile et la porosité en admettant que l'imprégnation est le résultat des tensions inter-faciales entre les huiles et la matrice poreuse. [Ufheil & Escher \(1996\)](#) et [Chen & Moreira \(1997\)](#) supposent que le phénomène d'imprégnation prend effet au moment où le produit est retiré du bain de friture. Les huiles sont entraînées au sein du milieu poreux suite à la production de vides créés à partir de la condensation de vapeur résiduaire. Certains travaux sur la friture de pommes de terre proposent des corrélations empiriques qui relient l'absorption d'huile avec le temps de friture ([Krokida *et al.* 2000](#), [Moyano & Pedreschi 2006](#)). En conclusion, les modèles proposés jusqu'ici sont liés essentiellement à la résolution des équations de transport pour remonter à la quantité d'huile imprégnée.

Le présent travail consiste à étudier les mécanismes de transfert de masse pendant la friture des boues organiques en utilisant des huiles alimentaires usagées. Différents objectifs sont menés en parallèle :

- La mise en place d'un outil de prédiction de la cinétique de séchage basé sur la diffusion moléculaire de l'eau liquide au sein de la phase solide ;
- La modélisation des mécanismes d'imprégnation pendant la friture à partir d'un modèle physique basé sur le remplacement de l'eau par les huiles ;
- La caractérisation énergétique du produit final.

Ce travail a été publié dans le journal *Bioresource Technology* ([Romdhana *et al.* 2009a](#)). La publication est intégrée dans les paragraphes suivants.

2.2 PUBLICATION

ENERGY VALORIZATION OF INDUSTRIAL BIOMASS : USING A BATCH FRYING PROCESS FOR SEWAGE SLUDGE

Romdhana Mohamed Hédi^a, Hamasaiid Anwar^a, Ladevie Bruno^a and Lecomte Didier^a

^a*Université de Toulouse, MINES ALBI, RAPSODEE UMR CNRS 2392, ALBI, France,
F 8.90.93*

Abstract

This paper studies the energy valorization of sewage sludge using a batch fry-drying process. Drying processes was carried out by emerging the cylindrical samples of the sewage sludge in the preheated recycled cooking oil. Experimental frying curves for different conditions were determined. Calorific values for the fried sewage sludge were hence determined to be around $24 \text{ MJ} \times \text{kg}^{-1}$, showing the auto-combustion potential of the fried sludge. A one-dimensional model allowing for the prediction of the water removal during frying was developed. Another water replacement model for oil intake in the fried sewage sludge was also developed. Typical frying curves were obtained and validated against the experimental data.

Key words : Sewage sludge, Frying, Thermal drying, Biomass

2.2.1 Introduction

Sewage sludge is formed during wastewater treatment plant (WWTP) operations. The production of sludge available for disposal depends therefore on the financial, environmental and technological limitation of the given city or country (Werther & Ogada 1999). In Europe, several pieces of legislation such as The Urban Waste Water Directive 91/271/EC impose a series of secondary treatment of wastewater in order to improve the aqueous environment. Indeed, the production of sludge has not stopped

increasing. The amount generated annually is around 6900 million dry tons in the European Union (Catallo & Comeaux 2008). Sludge may contain a high concentration of organic pollutant and toxic metal (EPA 1979). It is disposed of for safety and environmental reasons or is recycled. However, recycling and reuse of sludge present a serious challenge because of its heterogeneous nature. The nutriment content of nitrogen and phosphor has fertilizing properties, however, heavy metals can be harmful when assimilated into the human food chain (Fytily & Zabaniotou 2008). Although, landfilling presents the major alternative in developed countries with approximately 40% in the European Union (Fytily & Zabaniotou 2008, Werther & Ogada 1999), this solution induces many uncertainty. One of the problems of landfilling is the unsteady physical and chemical nature of sludge, namely odors, gas emissions (CH_4) and leachate transport into neighboring subsoils. Some legislation proposes to establish typical standards for sludge in order to reduce the risks and to ensure protection of the ground water. In coastal areas, transport by boats and dumping in the deep sea are actions taken by some countries. Nevertheless, these activities are unsafe, as the seas cannot absorb unlimited quantities of waste (Fresenius 1990). In addition, there is a risk of contamination of the maritime coast as sludge contains great quantities of pathogenic matter (Eljarrat *et al.* 2001).

It has been reported that thermal oxidation processes result in the best global warming balance from an energy perspective (Houillon & Jolliet 2005). These processes involve thermal destruction of toxic organic compounds and provide a large volume reduction of about 30% after incineration (Malerius & Werther 2003). The energy balance for a sludge combustion process can only be positive when the required energy for drying is less than the calorific value of the sludge.

In fact, incineration of sewage sludge requires additional energy during the thermal drying step as it contains a large volume of water (60 – 80%) (Werther & Ogada 1999).

According to Furness *et al.* (2000), the solid content in the sludge should be considerably reinforced to be auto-thermal. For this, direct or indirect drying methods are often used nowadays. Afterwards, coal, oil, gas or dried sludge may be used (Tchobanoglous *et al.* 2003) to fuel the incineration process. The present work deals with an innovative technique for the thermal drying and conditioning of sludge by a fry-drying process. This process offers the possibility of valorization of two wastes : sewage sludge and recycled cooking oil combined into a solid fuel.

2.2.2 The fry-drying concept

Frying, one of the oldest processes of the food industry consists of drying by contact with hot oil and involves simultaneous heat and mass transfer (Moreira *et al.* 1999). Knowledge of the heat and mass transfer rates during the frying process is essential in order to evaluate the quality of the final product such as calorific values, oil uptake, porosity changes, etc. While the frying of food products has been the subject of a large number of investigations (Baumann & Escher 1995, Pedreschi & Moyano 2005, Chen & Moreira 1997, Ngadi *et al.* 1996, Totte *et al.* 1996), the literature concerning the frying of sewage sludge is scarce. Silva *et al.* (2005) used a commercial fryer with a capacity of 5 l using fresh and used oil. They introduced the cylindrical samples of sludge (20 – 26 mm diameter and 40 mm length) into the oil heated to 190°C and 215°C. Their methods resulted in a dried sludge with less than 5% moisture and 24 MJ/kg calorific value after 600 s of frying. Peregrina *et al.* (2006b) examined fry drying of municipal sewage sludge using recycled cooking oil. The experimental tests were carried out using a continuous method with on-line weight measuring at operating temperatures between 120 and 180°C. These studies indicated that oil acts as a medium of heating and as a component of the final product that improves its calorific value.

The above studies provided important information about the physical mechanism that takes place in the fry drying of sewage sludge. However, moisture and oil transfer are still not understood. The simultaneous aspect of the thermal and mass transfer, and the change of the physical properties of the product with the temperature and moisture, makes the theoretical treatment more complicated. Several mathematical models were developed for frying of food material. The basic energy and mass equations are often the same. The difference between the models lies in the choice of the transport mechanisms, the reformulation of the medium, the boundary conditions and the physical properties.

Farkas *et al.* (1996b) and Farkas *et al.* (1996a) proposed a one-dimensional model, involving two regions in the fried material : the crust and core. The crust region was defined by two criteria : its temperature is higher than the boiling point and the concentration of liquid water is negligible. Heat is transmitted by conduction. Additionally, one component of the energy leaves the heart by advection. Each region is in a dynamic state during frying, the crust is becoming thicker and the core thickness is decreasing. Yamsaengsung & Moreira (2002) used a multiphase porous media model.

They considered six phases (liquid water, bound water, vapor, air, oil and solid matrix). The transport of the liquid phases (water and oil) was supposed to be controlled by two phenomena : (1) capillarity which depends on saturation of each phase and the temperature and (2) convection. Gas phase transport, was reported to be a result of convective flow and molecular diffusion. In each phase, convection was expressed by Darcy's law. Baik & Mittal (2005) developed a non-symmetric model without considering crust formation. The moisture was assumed to diffuse through the product by a gradient of concentration and boiling on the surface.

Fassano & Mancini (2007) presented a mathematical model for deep frying using a one-dimensional geometry assumption involving an inner zone saturated with liquid water followed by a region of pure vapor. The transport of the liquid was assumed to happen by diffusion with a constant diffusivity and by the pressure gradient in the vapor phase. In order to improve their approach, Fassano & Mancini (2008) reformulated their model by replacing the diffusive transport of liquid water by a Darcy's law including the effect of capillarity, and vapor permeability as a function of temperature.

2.2.3 Present model

The problem description and assumptions

The aim of this work is to study the main phenomena occurring during a fry-drying process. Two quantities change greatly during frying : moisture content indicating the water loss from the sewage sludge and oil content indicating the amount of oil that the sample uptakes during frying.

Cylindrical samples prepared from a modified syringe are placed in an oil heat bath. There is, however, a certain transfer of heat coupled to the mass transfer of the water and the oil. Heat is transferred from the surrounding oil to the product surface by convection and through the product by conduction. We assume that moisture inside the sludge diffuses to its surface due to concentration gradient then leaves the surface in the form of vapor at atmospheric pressure. Oil diffuses in the direction opposite to that of water. In addition, the following assumptions were made : (a) The sludge is initially considered isotropic and homogeneous. (b) The initial moisture is uniform. (c) Since the radial dimensions are much smaller than those along the axial length, an infinite cylinder model was assumed. (d) Moisture diffusion coefficient was assumed to be constant during frying but a function of the oil temperature and initial

moisture. (e) The mass diffusion of oil in the fried material has a negligible effect on other mass fluxes (i.e. the rate of water removal).

Governing equation

The mathematical formulation may be simplified by considering axial symmetry of the sample. The governing differential equations describing moisture diffusion in the product during frying consider diffusion in the form of a Fick's law.

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_w \frac{\partial M}{\partial r} \right) \quad (2.1)$$

Where M (% kg water by kg fried product) is the local moisture content, D_w ($m^2 \times s^{-1}$) is the moisture diffusion coefficient, t (s) is the frying time, and r (m) is the radius of cylindrical particle.

$$D_w = (aT_\infty + b) \exp \left(\frac{-(cT_\infty + d)}{T_\infty} + e \langle M_0 \rangle \right) \quad (2.2)$$

Where a , b , c , d , and e are the correlation factors, T_∞ (K) is the surrounding oil temperature, the operator $\langle \dots \rangle$ denotes the volume average of the moisture content, and the subscript 0 denotes the initial value.

The mass transfer boundary condition for moisture is (Farkas *et al.* 1996b, Chen & Moreira 1997) :

$$\left. \frac{\partial M}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (2.3)$$

At the surface of the product, moisture is in instantaneous equilibrium with oil (Ateba & Mittal 1994). The boundary condition takes the form :

$$M(R, t) = \langle M_{eq} \rangle \quad (2.4)$$

where R (m) is the half thickness of the particle and the subscript eq denotes the equilibrium. $\langle M_{eq} \rangle$ is the equilibrium moisture content determined from long term experiments and from calculation. Moreover, during calculation this parameter still not known until the end. Therefore, the experimental equilibrium moisture content is attributed to the moisture content at the surface of the product as boundary condition.

The initial condition is the following :

$$M(r, 0) = \langle M_0 \rangle \quad (2.5)$$

The above governing equations were solved by using finite difference method with implicit scheme. Average moisture content 2.6 was calculated by numerical integration of the local concentration at each time step using a Simpson's rule.

$$\langle M \rangle = \frac{1}{v} \int_v M dv \quad (2.6)$$

The moisture content of fried sludge was defined as the quantity of water per unit mass of wet product as follows :

$$\langle M \rangle = \frac{m_w}{m_w + m_s + m_o} \quad (2.7)$$

where $m(kg)$ is the mass of considered phase, and subscripts w , s and o denote water, solid and oil, respectively.

The oil uptake of fried sludge was defined as the quantity of oil per unit mass of wet product :

$$\langle O \rangle = \frac{m_o}{m_w + m_s + m_o} \quad (2.8)$$

Up to now, no physical model has been proposed in the literature to predict the oil uptake during frying without resolving the differential equation of oil transport. Although, several main possible phenomena were proposed, namely, the cooling phase effect in partially fried food material (Ufheil & Escher 1996, Chen & Moreira 1997) occurs when the product is removed from the fryer, water substitution (Rice & Gamble 1989) and surface-active agent activity resulting from the reduction of the interfacial tension between the oil and the product (Dana & Saguy 2006).

In order to develop an oil uptake model, the water replacement possibility was considered. The mechanism describes oil uptake instantly through void left by water after evaporation. Therefore, a mass balance on the product during frying gives :

$$\langle O \rangle = \frac{\rho_o}{\rho_w} (\langle M_0 \rangle - \langle M \rangle) \quad (2.9)$$

Where $\rho(kg \times m^{-3})$ is density. The following linear correlation was used to describe

the density of recycled cooking oil (Peregrina Cambero 2005) :

$$\rho_o = 934.34 - 0.637T_{\infty}(\text{°C}) \quad (2.10)$$

2.2.4 Method

The sewage sludge used in the experiments was produced by TEMBEC SA Company (Saint-Gaudens, France), manufacturing of pulp paper.

The frying oil was provided by the Sud Recuperation Company (France). It is primarily a used oil collected from restaurant and food industry.

The experiments were carried out in an electric powered fryer with a capacity of 5 l of oil and electrical resistance of 2 kW submerged at the bottom of the tank. The oil temperature was kept at the required temperature by a PID controller.

One impeller driven by an adjustable speed motor was added to the device. A light speed stirrer was adjusted to create a more homogenous oil temperature throughout the tank.

In order to have geometric uniformity, the sludge was modeled using syringes with the edge cut off. Sludge cylindrical samples were prepared with length of 32 mm and different diameters (4.4, 8 and 12 mm). The length is limited to 32 mm to avoid damaging the sample during frying and especially when its pull out from the fryer for analyzes. The moisture content was determined by weight loss (0.1 mg precision) after drying the sample 24 h at 103 – 105°C in a forced air oven. Using the mass balance of the product, oil contents at different frying times were determined. Then the fried sludge was analyzed for lower heating value using a self-integrated and micro-processor controlled chromatographic elemental analyzer (model : NA 2100 Protein, CE Instruments, Italy).

2.2.5 Result and discussion

The estimation of the above five parameters (a , b , c , d and e) was carried out using an inverse analysis method, for moisture loss during frying of sludge. The method is based on the minimization of the residual sum of squares Ob .

$$Ob = \sum_{i=1}^{n1} \sum_{j=1}^{n2} (Exp_{i,j} - Cal_j)^2 \quad (2.11)$$

where $n1$ is the number of replicate and other experiments conditions, $n2$ is the number of experimental values, Exp is the experimental value, and Cal is the calculated value.

Moisture diffusion coefficient increases as the initial moisture content and oil temperature during frying :

$$D_w = (0.0013T_\infty + 1.02) \times 10^{-6} \exp\left(\frac{(13T_\infty - 3825)}{T_\infty} + 0.0107\langle M_0 \rangle\right) \quad (2.12)$$

Figure 2.1 shows experimental results and model predictions of water loss during frying. The drying rate is strongly accelerated with oil temperature ranging between 110 and 140°C. It takes about 40 *min* for the product to reach a final moisture content of about 4% when fried at 110°C in comparison with only 10 *min* when sludge is frying at 140°C. Differences in drying time would be more pronounced during industrial operations with a larger range of oil temperatures in a continuous fryer (Bau-mann & Escher 1995). The calculated values of moisture diffusivity coefficient range from 4.7931 to 20.479 $10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. These values are higher than $0.82 - 1.19 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ in deep-fat tofu frying at 147 – 172°C (Baik & Mittal 2005), and potato chips frying (Pedreshi *et al.* 2007) at 120 – 180°C ($4.93 - 14.7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$), however similar to those reported by Sosa-Morales *et al.* (2006) for frying of pork meat at 90 – 110°C ($1.59 - 30.20 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$). Then, the differences may be attributed to the nature of the product composition and particularly to microstructure changes (Peregrina *et al.* 2006b;a) during frying of sludge leading to the formation of large cracks that enable easy water diffusion.

Experimental and simulated water loss for different sludge thicknesses are plotted in Figure 2.2. Moisture removal is slower for the sludge with 12 and 8 *mm* thickness, with more than 2000 *s* required to reach the equilibrium moisture content (4%). Less than 1000 *s* for thin sludge, which is half the time of that of 8 *mm*. A similar phenomenon was observed in potato chips frying (Moreira *et al.* 1999), where decreasing the diameter from 1.6 to 0.8 *mm* made it possible to reduce frying time in half (180 – 90 *s*). This explains the faster drying rate with the smaller sample diameter in which mass transfer area for the mass transfer flux is reduced.

Figure 2.3 shows oil uptake as function of oil temperature and frying time. In the early stage of frying the higher oil temperature results in higher oil content. The difference is much greater between 110 and 120°C than 130 and 140°C.

Indeed, higher oil temperature ensures the conditions of oil absorption in the

beginning of the operation in which drying is critical (Figure 2.1), favoring significant evaporation and crust formation with large pore space starting from surface. At the end of frying time the absorption is temperature independent and remains constant at the equilibrium value (45%). These results are coincident with those found by Pedreshi *et al.* (2007) for fried potato slices.

Furthermore, we plotted the oil-uptake data as a function of the moisture content in the fried product. Figure 2.4 clearly shows that the oil-uptake quantity is related directly to the moisture content after frying which confirms that oil content in the fired sludge is proportional to the amount of water removed during frying. The small scatter between the points observed in 2.4 is related to the oil temperature variation. The moisture content goes to 60% but the oil uptake goes to 50%. This may be explained essentially by the difference in density between oil and water. Certainly, there are others effects, such as the counter diffusion of the rate of water removal, porosity change, interconnectedness of the pores, and also pressure gradient due for example to the condensation of the steam in the product pores, which produces vacuum.

Figure 2.5 presents the reduction of oil content vs. the increasing of sludge thickness. The amount of oil as a percentage of the total fried sludge decreased from 46% at 4 mm to 40% at 12 mm thickness. Baumann & Escher (1995) observed the same phenomenon with fried potato slices, increasing the thickness of the potato slices from 0.8 to 1.6 mm reduces the percentage of oil in the chip from 57% to 46.7%. This may be explained by the relation between the total volume of oil taken up and the available thickness of the samples, i.e. as the smaller diameter cylindrical sludge have a larger surface/volume ratio $\frac{2}{R}$, the volume of oil absorbed increased. Although a shorter drying time, oil diffuses into void left by the water vaporizing independently on the frying time.

The difference between 4 and 8 mm shows a clear difference in oil uptake during the process, but at the end of frying no difference is observed. This disagrees with assumption presented previously. In fact, the thinner samples reach a higher temperature more quickly, at which the oil viscosity decreases making the oil more easily to drip in the product pores.

In order to have a homogeneous analysis at lower heating values, all samples were fried under the same conditions of temperature (110°C), thickness (12 mm) and initial moisture content (63%), but during different frying times. The values of the lower heating of sewage sludge during the process are shown in Figure 2.6. During frying, the product was enhanced with oil taking the place of the free porosity. The

calorific value rises from 6 MJkg^{-1} to 24 MJkg^{-1} . It is due to the presence of oil in the particle and therefore the heating value of oil, and because of water removal, therefore no energy is needed to convert from liquid to steam. The problem of the sludge combustion plants is the reduced net energy released during the process because of the high energy of the evaporation of the moisture in the sludge and supplementary energy required to maintain auto-thermal combustion. For wet sludge additional fuel is required to maintain a temperature of 850°C in the fluidized bed with heating value of 15 MJkg^{-1} (Werther & Ogada 1999). At this point, sludge after around 10 min frying time provides the same result. This shows the effect of the oil impregnation into the sludge and the growing interest to use the fry dried sludge in mono-incineration, wet oxidation or pyrolysis.

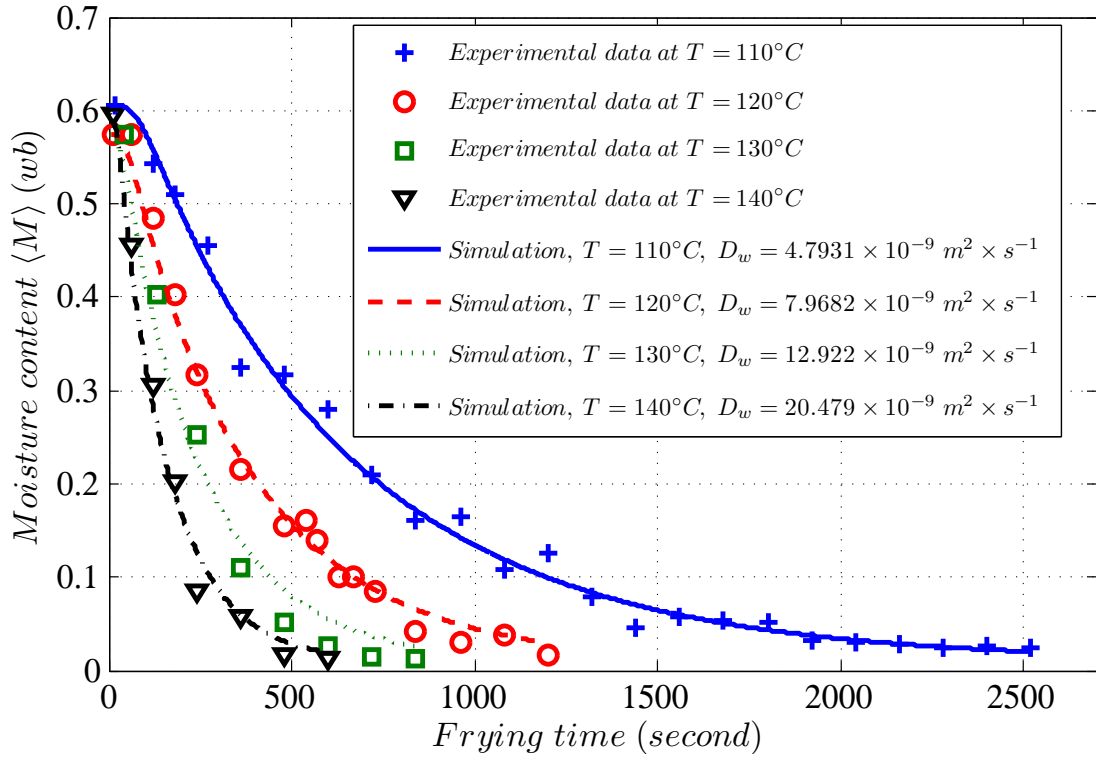


FIGURE 2.1 – Drying behavior of sludge cylinder (8 mm thickness) with oil temperature

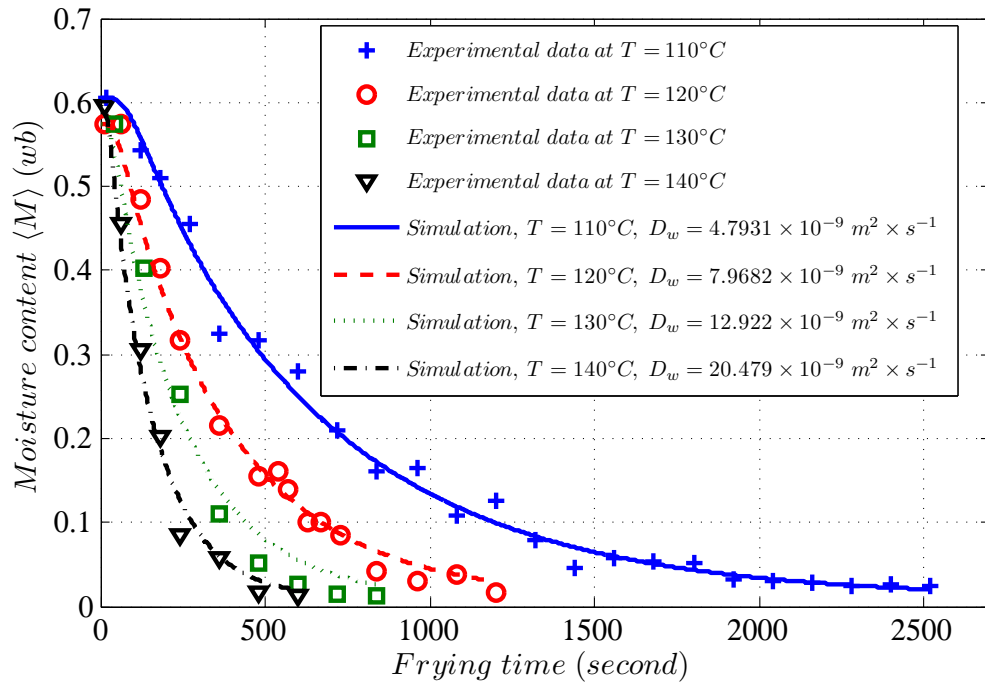


FIGURE 2.2 – Effect of sludge thickness on moisture loss during frying

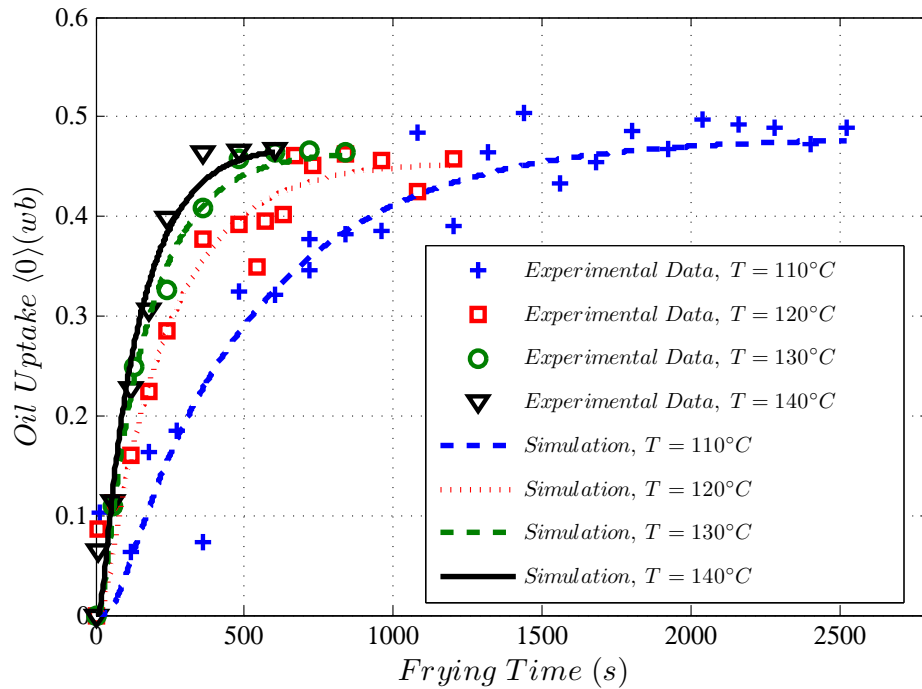


FIGURE 2.3 – Predicted and experimental result of sludge's average oil uptake during frying with oil temperature

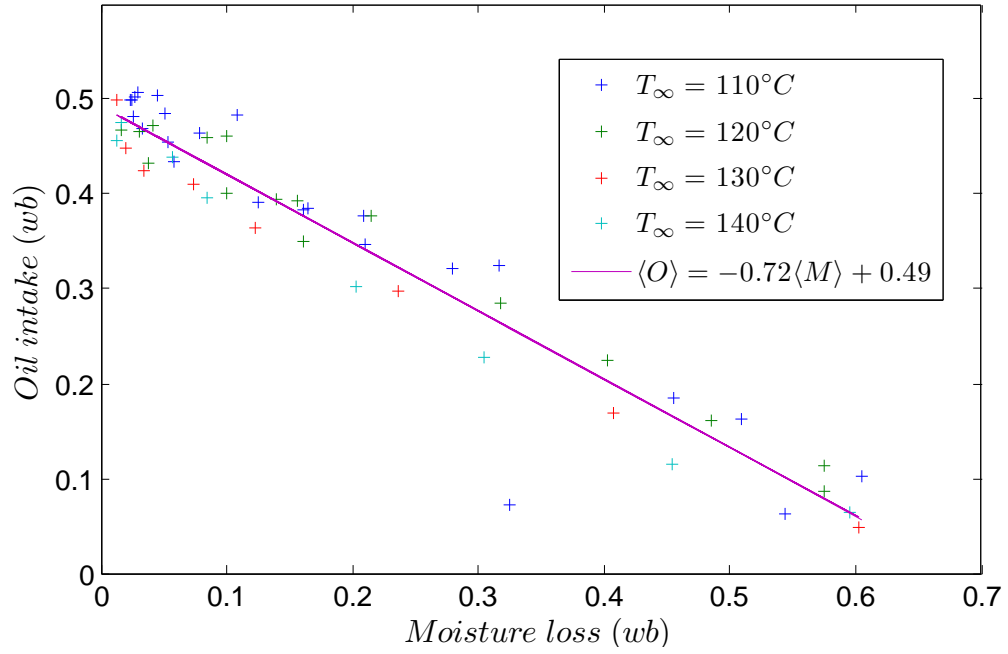


FIGURE 2.4 – Relationship between moisture content and oil uptake of fried sludge at different temperatures

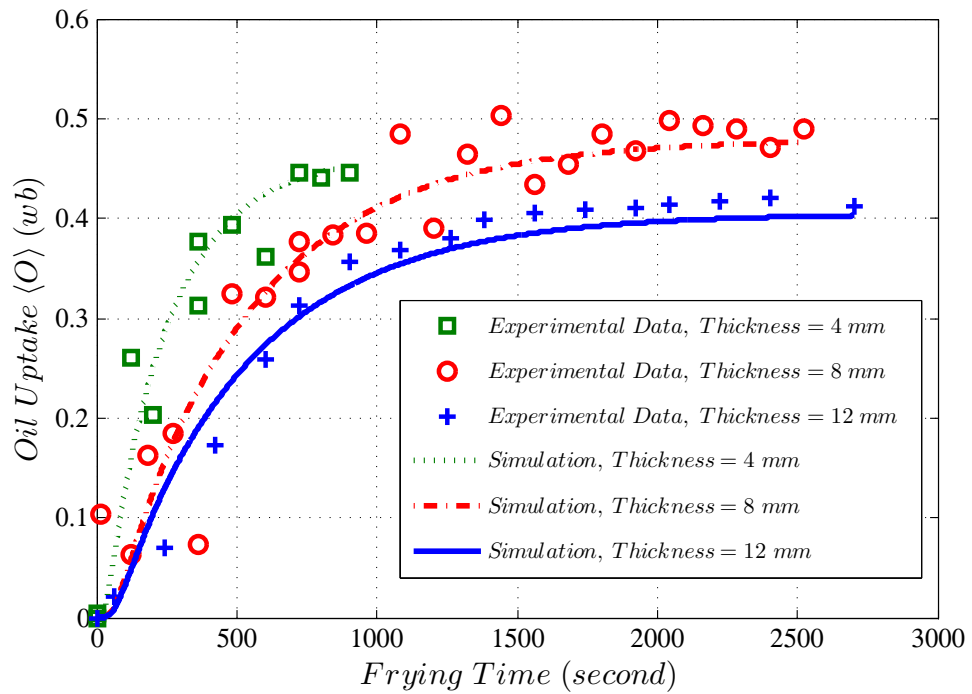


FIGURE 2.5 – The effect of sludge thickness on oil uptake

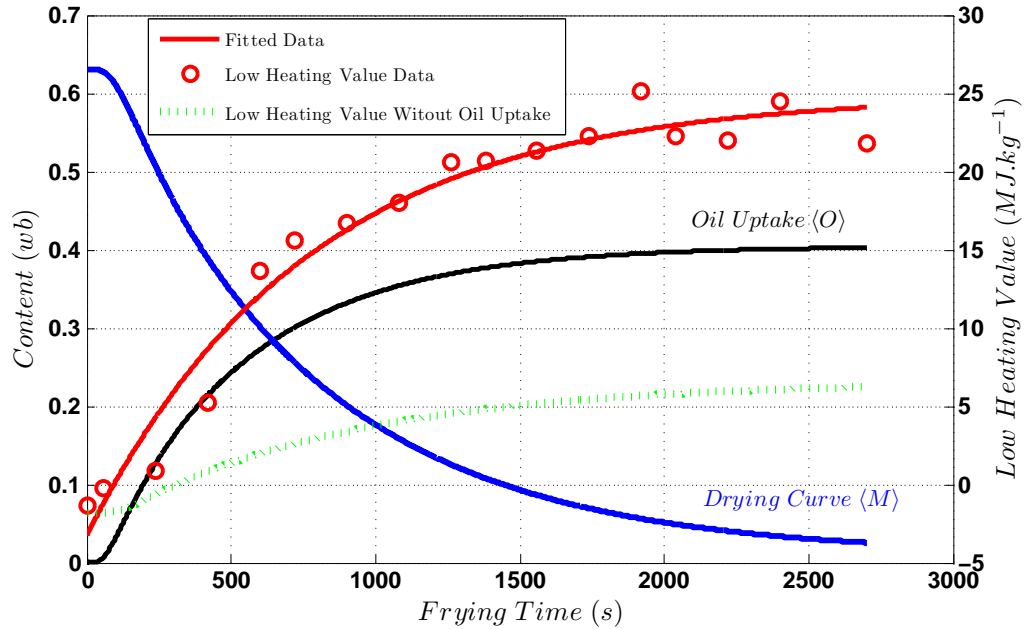


FIGURE 2.6 – Lower heating value of fried sludge during the process time

2.2.6 Conclusion

Both mass transfer phenomena that take place during frying of sewage sludge were described : moisture loss and oil uptake. Two kinds of models were used to describe oil uptake and water loss.

It was assumed that the oil diffuses into the porosity structures that have been produced by the vaporization of water during frying. It was found that the models were able to predict moisture content and oil uptake in close agreement with experimentally determined data. Oil uptake improves the heat value of fry drying product making sludge more valuable for energy recovery by a combustion process.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support of ADEME (Agency for environment and energy management) and Midi-Pyrénées region. The authors would also like to thank Mr. Jean-Claude Poussin and Mr. Bernard Auduc for their contributions in performing the experimental investigations.

2.3 SYNTHÈSE DU CHAPITRE

Ce travail est orienté vers une modélisation des phénomènes de transport de la matière pendant le procédé de friture des boues organiques avec les huiles alimentaires usagées. Deux modèles de transport de matière ont été proposés. Ces modèles consistent à décrire l'évolution de la cinétique de friture.

Le premier modèle permet de décrire l'évolution de l'humidité du produit en fonction du temps de friture. Les principales hypothèses sur lesquelles se reposent le modèle sont les suivantes :

- L'eau liquide diffuse à l'intérieur de la matrice solide et se vaporise au niveau de la surface du produit ;
- La diffusion d'eau vers la surface est due à un gradient de concentration, exprimé par la loi de Fick ;
- Le coefficient de diffusion est défini par une corrélation en fonction de la température d'huile chauffante et l'humidité initiale du produit.

Le second modèle concerne l'évolution de l'imprégnation d'huile. Il décrit l'absorption d'huile immédiatement suite à la vaporisation de l'eau. La quantité d'huile imprégnée est obtenue en supposant que la perte d'eau conduit à la formation de vides dans le produit. Ainsi, l'imprégnation des huiles est le résultat de la création de ces vides en admettant que ceux ci sont remplacés par de l'huile.

Variation de l'humidité du produit

Les valeurs moyennes de la teneur en eau sont faciles à déterminer par la méthode d'analyse gravimétrique avec prélèvement. Les différentes étapes considérées pour la mesure de la teneur en eau moyenne sont décrites comme suit :

1. Préparation d'un lot d'échantillons cylindriques issus d'une même boue et ayant la même dimension. La mise en forme cylindrique des échantillons est obtenue par filage de la boue dans une seringue à bord coupé (4 à 12 mm de diamètre).
2. Pesage des échantillons bruts. La masse des échantillons varie entre 1 et 3 g.

$$\text{masse}_{\text{brute}} = \text{masse}_{\text{eau}}^{(t=0)} + \text{masse}_{\text{sèche}} \quad (2.13)$$

3. La friture de boues présente une forte agitation qui provoque la décomposition de l'échantillon dans les huiles de friture. Sachant que, la détermination de la perte de masse nécessite le prélèvement de la totalité de l'échantillon, nous

avons proposé de placer les échantillons de boues dans des paniers à grilles métalliques qui permettent :

- la circulation des huiles de friture autour de l'échantillon ;
- retenir l'échantillon dans le panier et empêcher la fuite des fragments décomposés dans la friteuse.

4. Prélèvement successif des paniers sur des intervalles de temps réguliers ($t \simeq 2 \text{ min}$; $t_{\max} \simeq 40 \text{ min}$).
5. Pesage des échantillons prélevés :

$$\text{masse}_{\text{prélevée}} = \text{masse}_{\text{eau}}^{(t)} + \text{masse}_{\text{sèche}} + \text{masse}_{\text{huile}}^{(t)} \quad (2.14)$$

6. Séchage des échantillons après friture dans une étuve chauffée à 150°C pendant 24 h.
7. Pesage des échantillons après friture-séchage :

$$\text{masse}_{\text{finale}} = \text{masse}_{\text{sèche}} + \text{masse}_{\text{huile}}^{(t)} \quad (2.15)$$

La valeur moyenne de la teneur en eau sont exprimée par :

$$\langle M \rangle = \frac{\text{masse}_{\text{eau}}^{(t)}}{\text{masse}_{\text{eau}}^{(t)} + \text{masse}_{\text{sèche}} + \text{masse}_{\text{huile}}^{(t)}} \quad (2.16)$$

La teneur en eau peut être exprimée par rapport à la masse sèche :

$$\langle M \rangle = \frac{\text{masse}_{\text{eau}}^{(t)}}{\text{masse}_{\text{sèche}}} \quad (2.17)$$

Dans ce travail on a utilisé la première expression.

L'identification du modèle de diffusion de l'humidité est obtenue à partir de mesures expérimentales de la cinétique de friture. L'estimation des paramètres est menée par programmation non linéaire. Les données expérimentales pour lesquelles la modélisation est effectuée, sont les teneurs en eau moyennes en fonction du temps de friture. Ces données sont obtenues à partir de plusieurs essais de friture en discontinu. Les expériences sont réalisées à des températures d'huiles qui varient entre 110°C et 140°C . Les échantillons sont préparés à partir de boues de pulpe de papier extrudées dans des cylindres de tailles différentes (4.4, 8, et 12 mm de diamètre).

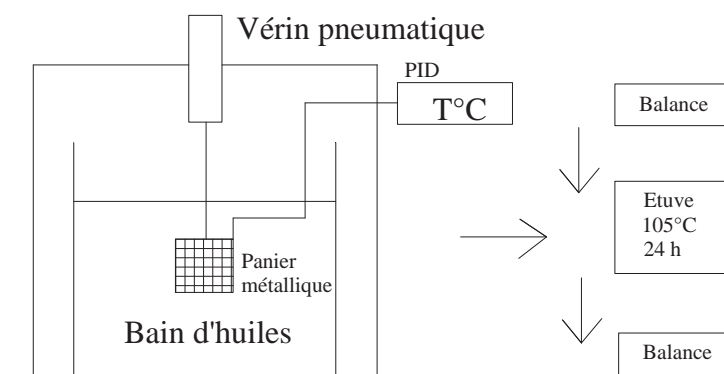


FIGURE 2.7 – Dispositif expérimental de séchage par friture

Les valeurs calculées du coefficient de diffusion de l'humidité varient entre 4.793 jusqu'à $20.479 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Ces valeurs sont plus élevées que celles obtenues dans la friture de certains produits alimentaires, telle que la friture de pomme de terre à $120 - 180^\circ\text{C}$ ($4.93 - 14.7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, [Pedreshi et al. \(2007\)](#)), ou bien dans la friture du Tofu à $147 - 172^\circ\text{C}$ ($0.82 - 1.19 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, [Baik & Mittal \(2005\)](#)). En revanche, les résultats sont similaires à ceux obtenus par [Sosa-Morales et al. \(2006\)](#) concernant la friture de charcuterie à des températures entre 90°C et 110°C , le coefficient de diffusion obtenu varie entre 1.59 et $30.30 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

La variation de ces résultats est attribuée à la nature et à la composition de chaque produit, en particulier au changement de la structure pendant la friture, telle que la formation de fissures qui favorisent la diffusion.

La figure 2.1 présente l'influence de la température d'huile sur la cinétique de séchage. La perte d'eau est d'autant plus marquée que la température est plus élevée. La cinétique de séchage numérique et expérimentale sont présentées pour différentes épaisseurs (tableau 2.2). Le temps requis pour atteindre une humidité finale de 4% est plus de 2000 s pour des diamètres de $8 - 12 \text{ mm}$, alors qu'il est de moins de 1000 s pour une épaisseur de 4.4 mm .

Analyse de sensibilité

Cette section examine la fonction paramétrique proposée (équation 2.2), se répondant d'avantage aux questions sur la pertinence des paramètres du modèle (a , b , c , d , e).

Ici, une analyse de sensibilité a pour but de déterminer le rang d'importance des différents paramètres dans le modèle. La procédure adoptée consiste à calculer la différence divisée centrée de la teneur en eau moyenne pour chaque paramètre β . La variation de paramètres est faite relativement aux valeurs optimales. On obtient une formule de sensibilité d'ordre 2 :

$$S_\beta = \frac{\langle M(\beta + \epsilon) \rangle - \langle M(\beta - \epsilon) \rangle}{2\epsilon} \quad (2.18)$$

Suite à l'observation de la figure 2.8, on déduit que la sensibilité du dernier paramètre dans le terme exponentiel est quasi-nulle. Les deux paramètres a et b sont quasi dépendants puisqu'ils varient dans le même sens, d'où ils peuvent être fusionnés en un seul. Le premier paramètre dans le terme exponentiel est le plus critique.

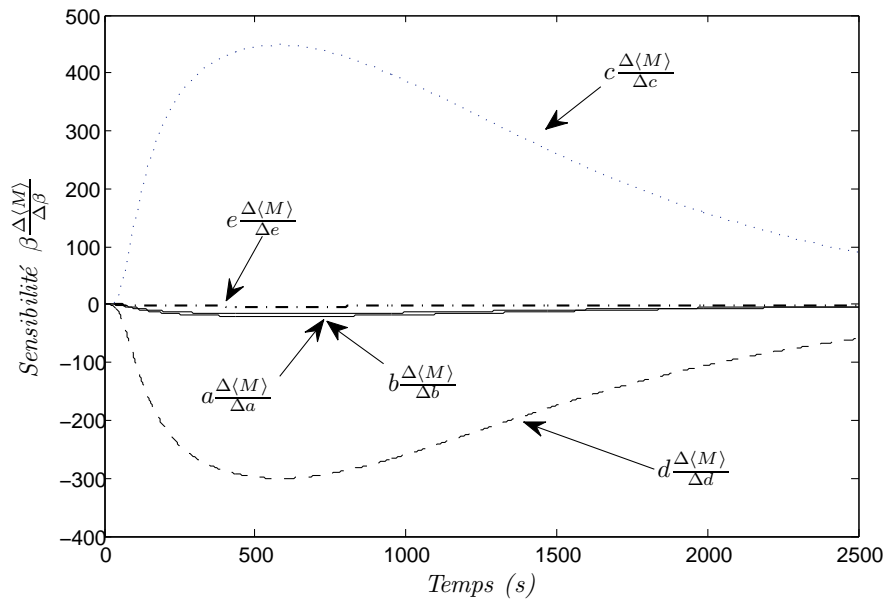


FIGURE 2.8 – Calcul de la sensibilité du modèle de diffusion
 $(D_w = (aT_\infty + b)\exp((cT_\infty + d)/T_\infty + e\langle M_0 \rangle))$

On peut réduire le modèle de la façon suivante :

$$\begin{aligned} D_w &= (aT_\infty + b)\exp((cT_\infty + d)/T_\infty + e\langle M_0 \rangle) \\ D_w &= b \times \exp((cT_\infty + d)/T_\infty) \end{aligned} \quad (2.19)$$

Ensuite, on remplace la valeur explicative T_∞ par $(T_\infty + T_0)/2$. Le modèle ne comporte au mieux que 2 paramètres a et b :

$$\begin{aligned} D_w &= a \times \exp(b/\theta) \\ \theta &= \frac{T_\infty + T_0}{2} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Les nouvelles valeurs de a et b sont respectivement 1288 et -518.4, optimisées par moindre carrée non linéaire sur 9 courbes de friture (148 points expérimentaux).

Estimation des coefficients de diffusion pour chaque courbe de friture

Il aurait été beaucoup plus intéressant d'estimer les coefficients de diffusion pour chaque courbe de friture. Le calcul des coefficients de diffusions sont refaites pour chaque courbe de friture, les résultats sont donnés dans le tableau 2.1

Les limites entre les quelles les coefficients de diffusion estimés se situent avec une certaine probabilité Pr dans la région de confiance, sont données par :

$$\begin{aligned} D_w^{min} &= D_w^* - t_{\nu, \frac{\xi}{2}} \sqrt{C} \\ D_w^{max} &= D_w^* + t_{\nu, \frac{\xi}{2}} \sqrt{C} \end{aligned} \quad (2.21)$$

C sont les éléments diagonaux de la matrice de covariance définie par l'inverse de la matrice hessienne, ν degré de liberté, ξ risque ou seuil de signification de l'intervalle.

La quantité $(1 - \xi)$ est égale à la probabilité, exprimée en pourcentage, que l'intervalle encadre la vraie valeur du paramètre.

$t_{\nu, \frac{\xi}{2}}$ valeur de Student définie par :

$$Pr(D_w^* - t_{\nu, \frac{\xi}{2}} \sqrt{C} \leq D_w \leq D_w^* + t_{\nu, \frac{\xi}{2}} \sqrt{C}) = 1 - \xi \quad (2.22)$$

Phénomène d'imprégnation

La figure 2.3 montre l'évolution de la quantité d'huile dans le produit pour différentes températures. Deux périodes successives d'imprégnations peuvent être définies :

- Une première période qui correspond à la vaporisation de l'eau libre et qui résulte à une absorption substantielle de l'huile dans le produit. Pendant cette période, les températures les plus basses résultent une absorption plus faible. Ceci s'explique par la formation rapide de la croute à haute température. La zone de croute se développe à partir de la surface de produit et assure les conditions propices à l'absorption d'huile (plus forte fissuration) ;
- Une deuxième période pour laquelle les transferts internes de matière deviennent limitant. Le phénomène d'absorption est atténué et le produit devient saturé.

Le tracé des données de l'imprégnation en fonction de la teneur en eau (figure 2.4), montre clairement que le transfert des huiles est proportionnel à la quantité d'eau enlevée pendant la friture. Cependant, un faible écart est remarqué, qui est lié à la variation de la température d'huile. Ceci peut être expliqué par la différence de masse volumique entre les différentes phases et certainement à d'autres effets, tel que le flux d'eau à contre-courant avec les huiles, le changement de la porosité, et également à l'apparition des gradients de pression dus à la condensation de la vapeur d'eau dans les pores.

La figure 2.5 représente la réduction de la teneur des huiles contre l'augmentation de l'épaisseur de boues. La quantité des huiles diminue de 6% entre 4 et 6 mm d'épaisseur. Baumann & Escher (1995) ont observé le même phénomène avec la friture de pomme de terre, leurs résultats montrent une réduction de la teneur des huiles de 10% si l'épaisseur augmente de 0.8 à 1.6 mm. Ce phénomène explique la relation entre le volume des huiles imprégné et la tailles des échantillons. Plus l'échantillon est petit, plus le rapport surface/volume ($\frac{R}{2}$) est important, et par conséquent une imprégnation plus intense.

Qualité énergétique de la boue frite

La boue frite obtenue est relativement riche en carbone puisqu'elle contient en moyenne 10 à 40% des huiles. Les valeurs du pouvoir calorifique inférieur des boues selon leur teneur en huile et en eau sont données dans la figure 2.6. Le procédé de friture permet d'augmenter significativement le pouvoir calorifique de 6 MJ/kg jusqu'à environ 24 MJ/kg. Le produit final correspond parfaitement aux attentes des procédés d'incinération, notamment ceux employés dans les cimenteries. Notons éga-

lement que le combustible permet de produire une chaleur suffisante pour maintenir une combustion autonome et éviter tout appoint additionnel de carburant.

Les boues frites peuvent répondre à la demande énergétique en incinération, ce qui place le produit de friture en concurrence directe avec plusieurs biomasses, notamment le bois et certains déchets organiques.

TABLE 2.1 – Estimation du coefficient de diffusion pour chaque courbe de friture

$T_{\infty} (^{\circ}\text{C})$	\varnothing (mm)	D_w^* (m^2s^{-1})	IC (m^2s^{-1})		RMS	n	it	Algorithme
			D_w^{\min}	D_w^{\max}				
110	4	4.64e-9	4.47e-9	4.8e-9	90	11	15	simplex
110	8	4.49e-9	4.33e-9	4.65e-9	46	25	15	simplex
110	8	4.44e-9	4.27e-9	4.6e-9	45	25	13	simplex
110	12	4.55e-9	4.45e-9	4.64e-9	172	17	15	simplex
110	12	4.49e-9	4.39e-9	4.58e-9	192	17	15	simplex
120	8	8.32e-9	8.17e-9	8.46e-9	31	17	12	simplex
130	8	1.24e-8	1.22e-8	1.25e-8	66	9	12	simplex
130	8	1.32e-8	1.3e-8	1.34e-8	28	9	13	simplex
130	8	1.23e-8	1.21e-8	1.25e-8	36	9	12	simplex
140	8	1.97e-8	1.83e-8	2.1e-8	33	9	15	simplex

$t_{\nu, \frac{\alpha}{2}} = 1.96$, valeur de Student à un degré de liberté $\nu = \infty$

IC intervalle de confiance

RMS valeur du racine des résiduels par somme moyenne

it nombre d'itérations

n nombre de points expérimentaux

MODÉLISATION DES TRANSFERTS D'ÉNERGIE

PENDANT LE PROCÉDÉ DE FRITURE

SOMMAIRE

3.1	INTRODUCTION	35
3.2	MODÉLISATION DES TRANSFERTS THERMIQUES	37
3.2.1	Description du problème physique	37
3.2.2	Bilan d'énergie	37
3.2.3	Propriétés physiques et thermiques	39
3.3	MATÉRIEL ET MÉTHODE	40
3.4	RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	40
3.4.1	Calcul de la cinétique de friture	40
3.4.2	Évolution de la température	41
3.4.3	Calcul des flux de chaleur	42
3.4.4	Évaluation du coefficient de transfert convectif	42
3.5	CONCLUSION	48

CE chapitre a pour objectif de fournir une description qualitative et quantitative des mécanismes de transfert d'énergie pendant le procédé de friture. Il présente une méthode d'estimation du coefficient de transfert d'énergie convectif par mesure de la température du produit et calcul de la cinétique de friture. Une corrélation adimensionnelle est proposée pour prendre en compte le flux évaporatoire normé, les caractéristiques thermiques d'huile et la géométrie de la boue

3.1 INTRODUCTION

Le procédé de friture est un séchage par ébullition dont la dynamique est liée à la nature des transferts de matière et de chaleur. Ces transferts mettent en jeu la migration de l'eau vers la surface du produit, l'imprégnation de l'huile à l'intérieur de la matrice solide, et l'apport de chaleur au produit. La convection est le mode de transfert dominant pour le transport d'énergie entre le fluide de friture et la surface du solide. Plusieurs paramètres, tels que le régime hydrodynamique à l'interface solide-huile, la géométrie du produit, et l'écart de température entre les huiles de friture et la surface du produit influencent le transfert convectif.

Pour le quantifier, il est nécessaire de connaître le mécanisme qui met en mouvement les huiles de friture. Un des plus importants mécanismes qui peuvent se combiner aux différents transferts de chaleur et de matière, est le régime d'ébullition (Costa *et al.* 1999). Ce régime hydrodynamique est plus ou moins intense selon le débit de vapeur d'eau libéré autour du produit. Trois périodes successives peuvent être définies.

La première période correspond au moment d'immersion du produit dans les huiles de friture. Dans les travaux de Peregrina *et al.* (2006b), cette étape a été filmée. Elle ne présente pas d'ébullition, et ne dure que quelques secondes.

La deuxième période correspond au déclenchement de flux évaporatoire. Plus le flux de bulles de vapeur d'eau est élevé plus la turbulence sera importante, ce qui provoque une élévation des échanges convectifs entre la surface du produit et l'huile. Dans ce cas le coefficient de transfert par convection atteint des valeurs élevées de l'ordre de $500 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, (Vitrac & Trystram 2005), $2500 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, (Peregrina *et al.* 2006b), $3500 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, (Hubbard & Farkas 2000).

La troisième période correspond à une diminution de la vitesse de friture. Lorsque toute l'eau libre est vaporisée en surface, la teneur en matière sèche augmente et conduit à l'apparition d'une croûte qui résiste au transfert de la chaleur (Farkas *et al.* 1996a). Pendant cette période l'échange convectif entre les huiles et la zone de croûte s'effectue avec un faible régime d'ébullition ou sans ébullition. Dans ce cas le coefficient d'échange convectif atteint des valeurs minimales de l'ordre de $200 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ (Vitrac & Trystram 2005), $300 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ Peregrina *et al.* (2006b).

Le coefficient d'échange convectif dépend aussi de la température des huiles autour du produit (Budzaki & Seruga 2005, Vitrac *et al.* 2003).

Budzaki & Seruga (2005), ont déterminé le coefficient de transfert en se basant

sur l'influence de la température des huiles de friture. Le coefficient de transfert est d'autant plus élevé que la température des huiles est élevée : 643, 695, 696, et 774 $W m^{-2} K^{-1}$ à 160, 170, 180, et 190°C respectivement. [Vitrac et al. \(2003\)](#), ont trouvé des valeurs de coefficient plus élevées : 1700, 2300, et 3500 $W m^{-2} K^{-1}$ à 120, 150, et 180°C respectivement.

Ce chapitre porte sur la détermination du coefficient de transfert de chaleur convectif par mesure de température et calcul de bilan énergétique global. Le bilan d'énergie prend en compte la variation de l'énergie interne dans les boues, les deux phénomènes prépondérants de transfert (ébullition/imprégnation), et l'échange de chaleur convectif entre l'huile et la surface de boues. Le calcul de bilan est basé sur l'hypothèse d'un milieu isotherme. Les flux de chaleur entrant/sortant sont déterminés par calcul de la cinétique de friture. Le calcul de la cinétique de friture intègre à la fois la cinétique de séchage et la cinétique d'imprégnation d'huile. Les deux modèles sont proposés dans le chapitre 2.

Finalement, le chapitre porte sur une discussion sur les différents régimes hydrodynamiques qui influencent l'échange convectif pendant le procédé de friture, et propose aussi une formulation adimensionnelle pour estimer le transfert convectif.

3.2 MODÉLISATION DES TRANSFERTS THERMIQUES

3.2.1 Description du problème physique

Cette recherche vise à estimer les transferts de chaleur entre une matrice poreuse (boue résiduaire humide) et une phase liquide non miscible à l'eau (huiles alimentaires usagées) pendant le procédé de friture. La première figure (figure 3.1) représente les différents flux de chaleur et leurs directions sur une section transversale d'une particule de boue cylindrique en contact avec une huile chauffée. La chaleur est transférée par convection à partir de l'huile chaude vers la surface du produit. L'eau de la particule de boue diffuse vers l'extérieur et se vaporise superficiellement et donc refroidit la surface. Tandis que le contenu d'humidité diminue, l'huile de friture diffuse dans les pores vides transférant la chaleur à l'intérieur du produit par advection. Dans cette étude, l'épaisseur de l'échantillon de boue est mince, et la conduction de température selon la direction radiale est supposée négligeable. Par conséquent, la conduction n'est pas considérée comme limitante.

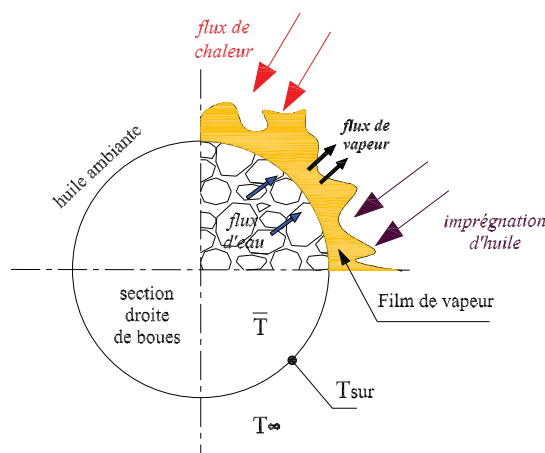


FIGURE 3.1 – Mécanismes de transferts de chaleur et de masse pendant la friture d'une particule de boues cylindrique

3.2.2 Bilan d'énergie

Les boues frites sont des milieux poreux complexes, formées d'une phase d'eau, d'une phase d'huile et d'une matrice solide. Généralement, la description mathématique du transfert de la chaleur et de la matière dans un milieu poreux est formulée dans un volume élémentaire représentatif dans chaque phase.

Malgré les différents transferts couplés entre les différentes phases, les températures d'eau, d'huile et de solide sont simplifiées en admettant l'hypothèse de l'équilibre thermique local entre phase (Whitaker 1977b, Farkas *et al.* 1996b), soit :

$$\langle T \rangle^w \simeq \langle T \rangle^o \simeq \langle T \rangle^s \simeq \bar{T} \quad (3.1)$$

Où \bar{T} est la température moyenne d'équilibre entre les phases, et l'opérateur $\langle \dots \rangle$ indique la température moyenne intrinsèque.

L'équation de conservation de l'énergie est écrite comme suit :

$$\sum_{\alpha=s, w, o} m_{\alpha} C p_{\alpha} \frac{dT}{dt} = hS(T_{\infty} - \bar{T}) - \dot{m}_w L_v(\bar{T}) + \dot{m}_o C p_o(T_{\infty}) \quad (3.2)$$

Le premier terme de l'équation 3.2 représente le taux de variation de l'enthalpie interne dans les boues frites. Cp capacité calorifique massique à la température moyenne d'équilibre, calculée pour l'eau (w), l'huile (o), et la phase solide (s).

Le premier terme du second membre de l'équation 3.2 représente le flux de chaleur transmis à la surface du produit par convection, le deuxième terme représente le flux de chaleur libéré par la vapeur d'eau, et le troisième terme représente le transport de la chaleur par advection suite à la diffusion d'huile dans la matrice poreuse du produit. \dot{m}_w et \dot{m}_o représentent respectivement le flux évaporatoire $\frac{d\langle M \rangle}{dt}$ et le flux d'huiles imprégnées $\frac{d\langle O \rangle}{dt}$. H_w et H_o désignent les enthalpies d'eau et d'huile, calculées respectivement à la température moyenne d'équilibre et à la température d'huile chauffante.

L'enthalpie d'huile à la température d'huile chauffante est exprimée par :

$$H_o = C p_o T_{\infty} \quad (3.3)$$

La diffusion d'eau vers la surface est due à un gradient de concentration, le flux est exprimé par la loi de Fick (chapitre 2, section 2.2.3) :

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r D_w \frac{\partial M}{\partial r}) \quad (3.4)$$

Pendant la friture, la perte d'eau est le résultat d'une absorption substantielle des huiles dans le produit. Le modèle physique développée (chapitre 2, section 2.2.3) est

employé pour décrire le contenu d'huile. La masse d'huile imprégnée est donnée par :

$$\langle O \rangle = \frac{\rho_o}{\rho_w} (\langle M_0 \rangle - \langle M \rangle) \quad (3.5)$$

3.2.3 Propriétés physiques et thermiques

Le modèle mathématique nécessite la connaissance des propriétés physiques et thermiques de la boue et de l'huile chauffante dans les conditions du processus utilisées. Le coefficient de diffusion est calculé par la corrélation 2.12 définie dans la section 2.2.5 du chapitre 2. La chaleur spécifique de la phase solide est déterminée expérimentalement à l'aide d'une thermo-balance calorimétrique (TG-DSC 111). La corrélation suivante est employée :

$$Cp_s (kJ kg^{-1} K^{-1}) = \sum_{i=-3}^5 a_i T^i (^\circ C) \quad (3.6)$$

Les coefficients a_i sont donnés dans le tableau 3.1

La masse volumique de l'huile chauffante est calculée par la corrélation 2.10 définie dans la section 2.2.3 du chapitre 2. La capacité calorifique Cp_o est définie par la corrélation linéaire 3.7 (Peregrina Cambero 2005) :

$$Cp_o (J kg^{-1} ^\circ C^{-1}) = 2009.84 + 2.92T (^\circ C) \quad (3.7)$$

TABLE 3.1 – Les coefficients a_i utilisés dans la corrélation 3.6

i	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
a_i	$1.9 \cdot 10^7$	$-2.5 \cdot 10^6$	$-1.4 \cdot 10^5$	-44.0	83.0	-0.97	$7.0 \cdot 10^{-3}$	$-2.8 \cdot 10^{-5}$	$4.9 \cdot 10^{-8}$

Les propriétés thermodynamiques de l'eau (Cp_w , H_w) sont calculées à partir de la formulation préconisée par IAPWS (1997) (International Association for the Properties of Water and Steam, www.iapws.org).

3.3 MATÉRIEL ET MÉTHODE

La boue utilisée dans les expériences a été produite par la société TEMBEC SA Company (Saint-Gaudens, France), qui traite les pâtes de papier.

Les huiles de friture sont des huiles alimentaires usagées et ont été fournies par Sud Recuperation Company (France).

L'élément principal du dispositif expérimental est une friteuse commerciale qui peut contenir jusqu'à 3 litres d'huile (Peregrina Cambero 2005).

La friteuse est équipée d'une résistance électrique immergée dans le fond de cuve. La puissance maximale disponible est de 2 kW. La température d'huile dans le bain est maintenue constante à la température imposée à l'aide d'un système d'asservissement PID. Un agitateur à palettes a été ajouté au dispositif afin d'homogénéiser la température du bain.

Les boues sont extrudées dans un cylindre métallique à grille (figure 3.2), ayant des mailles de 1 mm. Le diamètre et la longueur des échantillons sont de 8 mm et de 32 mm, respectivement. La teneur en humidité initiale de la boue est mesurée entre 1.47 et 1.53 (par kg de boues sèches). Les échantillons de boues sont immergés dans le bain d'huile avec trois micro-thermocouples de type K ayant chacun 0.2 mm de diamètre et 0.5 mm au niveau de la soudure.

La température est mesurée sur trois positions : sur la surface de l'échantillon ($r = 4$ mm), au centre du produit ($r = 0$ mm), et à une distance intermédiaire ($r = 2$ mm). Quatre niveaux de températures ont été imposés : à 110, 120, 130 et 140°C. Un enregistreur de température a été employé afin de suivre en temps réel les températures du produit.

3.4 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.4.1 Calcul de la cinétique de friture

L'analyse des transferts de chaleurs et de matière pendant la friture est basée sur les données de la cinétique de séchage, la cinétique d'imprégnation d'huile et la température du produit frit pendant le processus. L'équation différentielle 3.4 est résolue sous MATLAB en utilisant le solveur *pdepe*. Pour chaque pas de temps les résultats de l'humidité locale sont intégrés en utilisant la fonction *quad* sous MATLAB pour

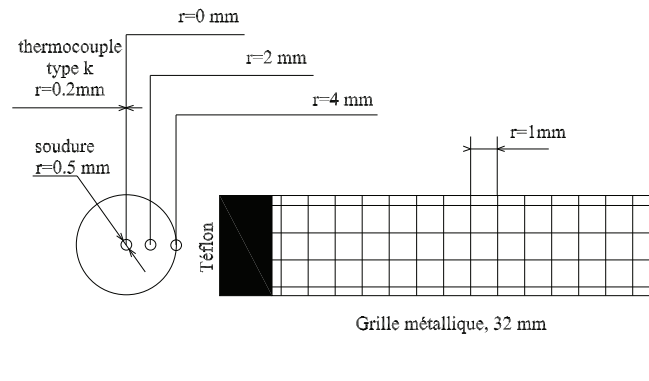


FIGURE 3.2 – Détails d'implantation des thermocouples

déterminer l'humidité moyenne du produit, et estimer par la suite la concentration d'huile imprégnée à partir de la relation ??.

3.4.2 Évolution de la température

La température du produit est déterminée expérimentalement. La figure 3.3 montre l'évolution, en fonction du temps, de la température mesurée à la surface, à 2 mm et à 4 mm de la surface. La courbe permet de distinguer trois phases :

- Première phase : elle correspond à la mise en température de la boue. Quand celle-ci est introduite dans le bain d'huile, l'écart de température est très élevé. L'apport de l'énergie thermique augmente donc jusqu'à un régime quasi permanent (équation 3.2).
- Deuxième phase : elle correspond à l'étape d'ébullition : dans ce cas le profil de température n'est pas exactement stable (Grenier 2006, Farid & Chen 1998). La température au centre continue à augmenter mais plus lentement. Ceci montre que les transferts de chaleur internes sont pilotés aussi par l'imprégnation d'huile.
- Troisième phase : elle correspond au moment où la totalité de l'eau liquide est évaporée dans les boues. La température continue à augmenter jusqu'à la température du bain d'huile.

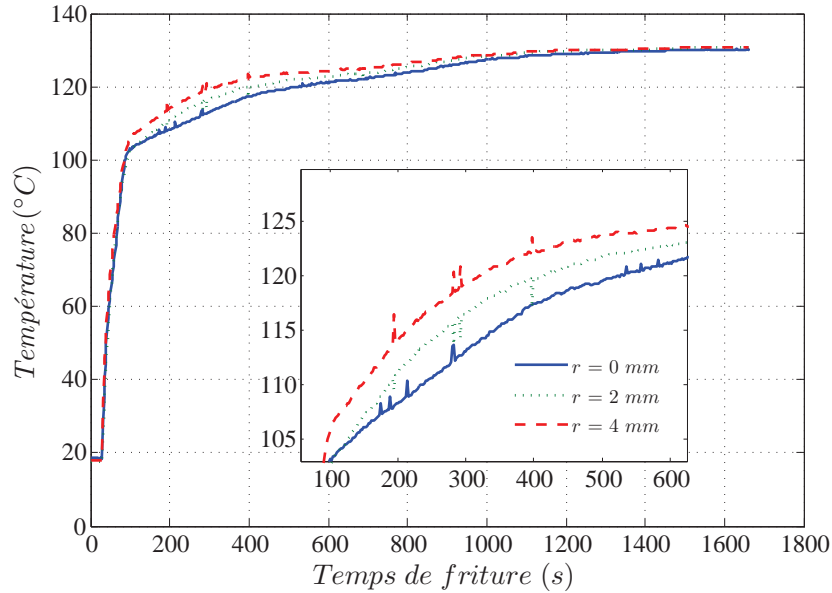


FIGURE 3.3 – Variation de la température de boue pour $T_{\infty} = 130^{\circ}\text{C}$

3.4.3 Calcul des flux de chaleur

La température nécessaire pour calculer l'énergie interne (figure 3.4) est estimée à partir de la température locale moyenne. Pendant l'étape initiale de chauffe, la température du produit augmente brusquement. Par conséquent, le taux de l'énergie interne fluctue considérablement et quand l'ébullition commence, le taux de variation de l'énergie interne demeure constant (état d'équilibre).

La température moyenne d'équilibre entre les phases a été également utilisée pour prédire le flux de chaleur due à la vaporisation et à l'imprégnation d'huile. Comme indiqué sur les figures 3.5 et 3.6 le taux de séchage et le taux d'imprégnation d'huile présentent un pic au début du processus. Ceci s'explique par la grande différence de température entre l'huile de chauffe et la surface de l'échantillon, et également une forte agitation dès l'apparition des premières bulles sur la surface du produit.

3.4.4 Évaluation du coefficient de transfert convectif

Le coefficient de transfert thermique par convection est estimé pendant le processus de friture (figure 3.7). Ce coefficient est défini comme étant le flux de chaleur

transmis à la surface de boues dès qu'il existe un gradient de température unité entre le produit et l'huile ambiante. Le coefficient de transfert thermique monte rapidement au début de la friture et atteint son maximum après environ 48 – 168 s de friture selon la température d'huile imposée ($T_{\infty} = 110 - 140^{\circ}\text{C}$). Le maximum atteint est plus élevés pour les plus hautes températures d'huile. Les valeurs maximales estimées sont de : 900, 1100, 1400 et 1700 $\text{W kg}^{-1} \text{K}^{-1}$, respectivement pour les températures 110, 120, 130 et 140°C . Par la suite, les valeurs de h diminuent et se stabilisent entre 100 et 200 $\text{W kg}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Ces valeurs sont cohérentes avec la littérature (Peregrina *et al.* 2006b, Hubbard & Farkas 2000).

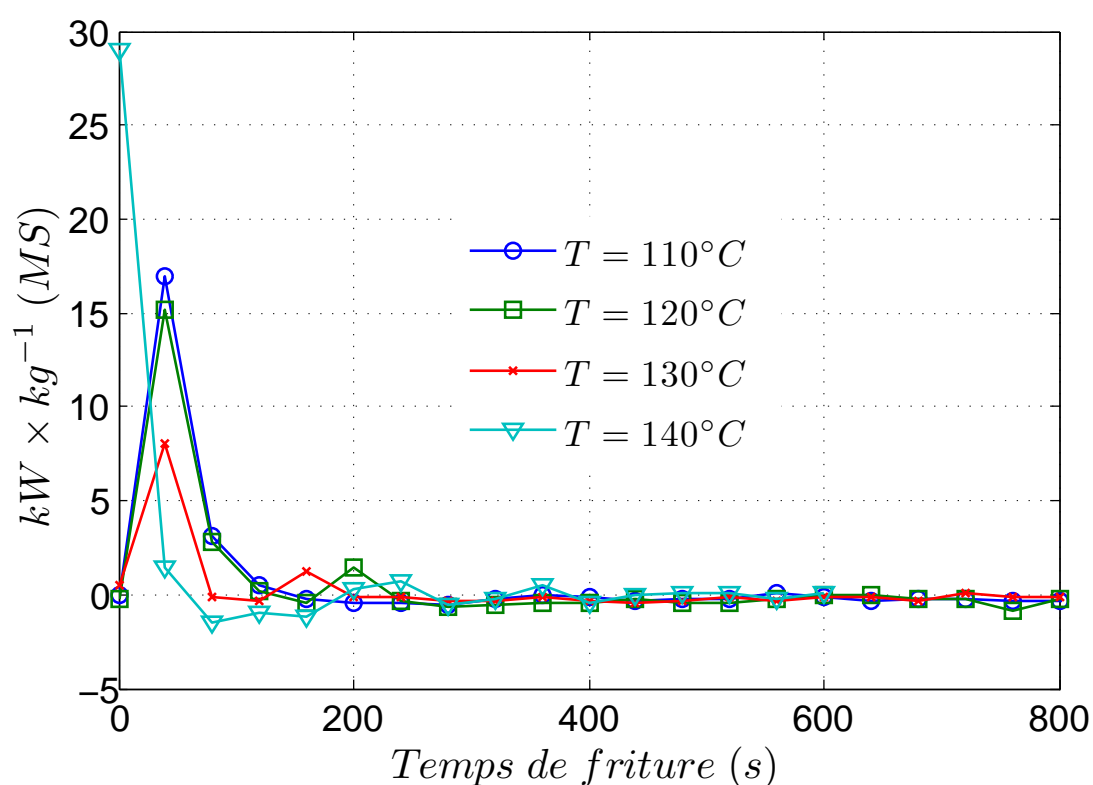


FIGURE 3.4 – Variation de l'énergie interne

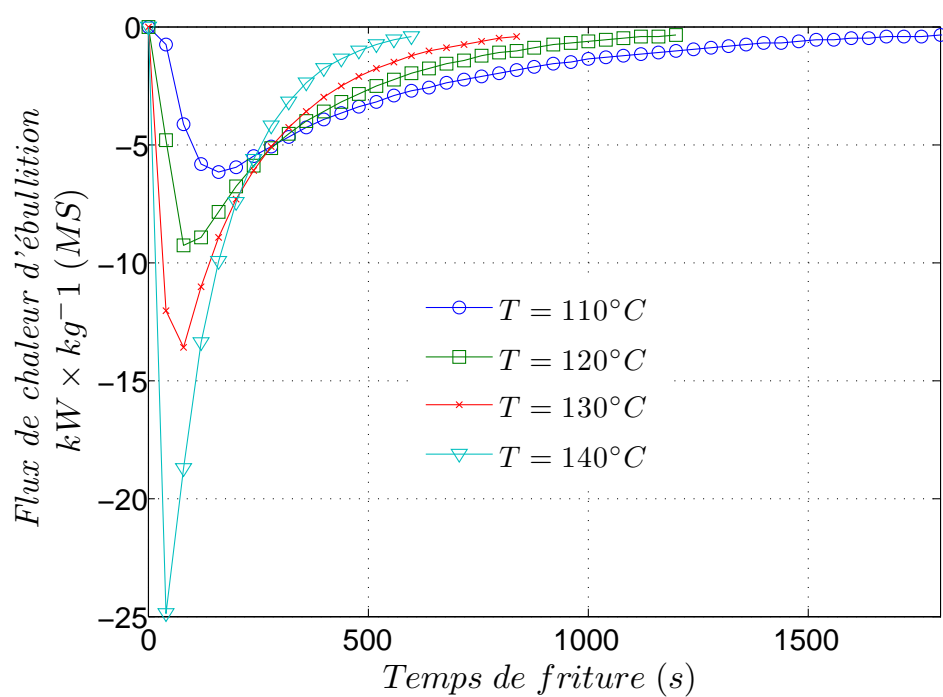


FIGURE 3.5 – Flux de la chaleur d'ébullition pendant la friture

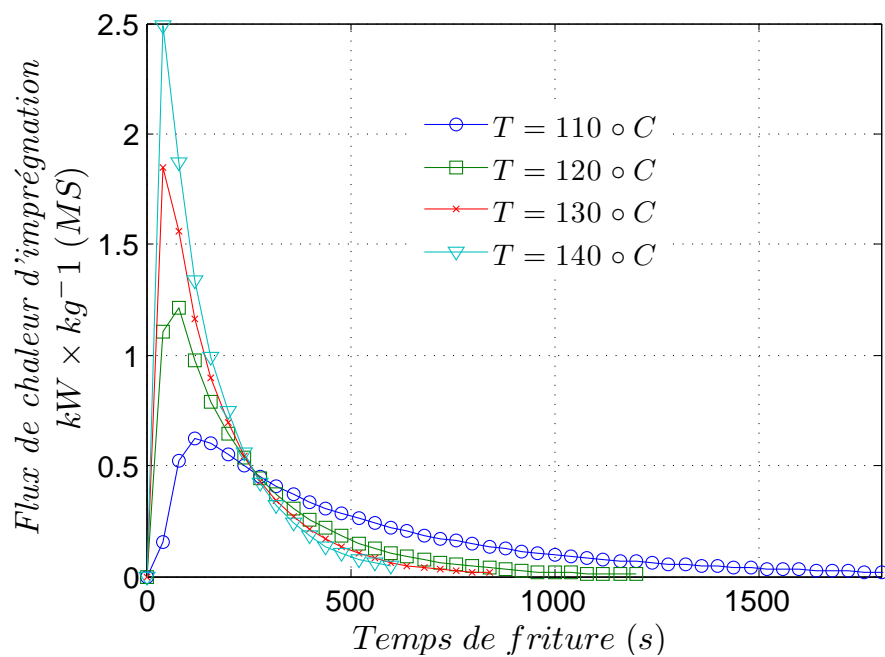


FIGURE 3.6 – Flux de chaleur d'imprégnation pendant la friture

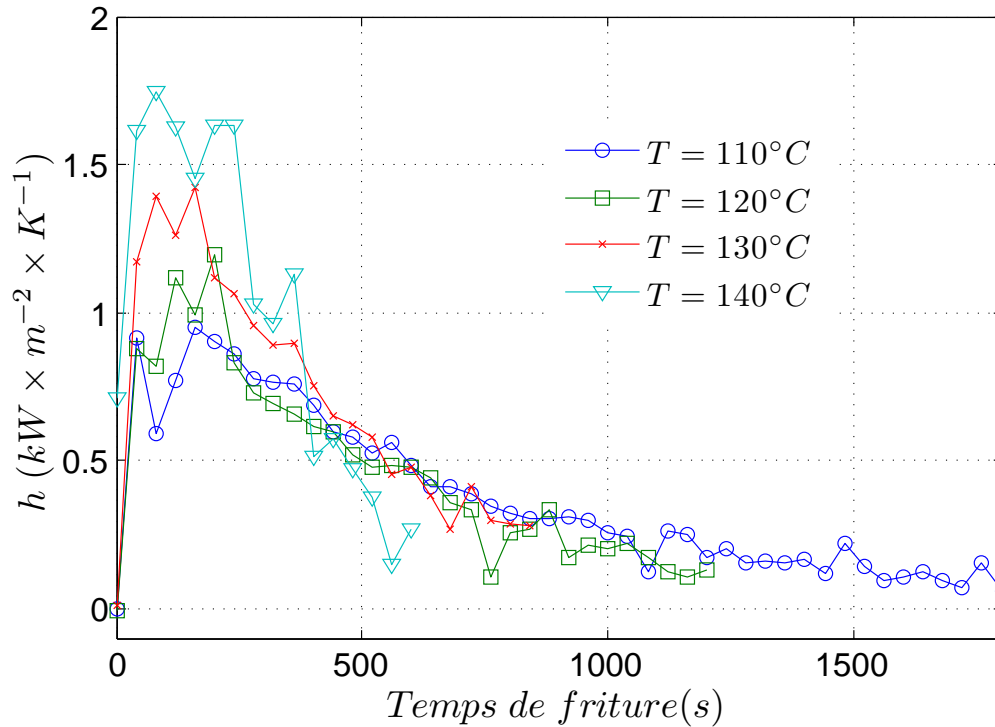


FIGURE 3.7 – Coefficient de transfert convectif pendant la friture

Le coefficient d'échange convectif peut être évalué à partir de corrélations entre invariants de similitude. Dans ce cas, la convection est liée aux trois régimes hydrodynamiques des huiles de friture autour du produit (figure 3.8).

- **Régime sans ébullition** : ce régime désigne les périodes de friture sans ébullition et plus particulièrement le début de friture pour lequel le produit monte en température.
- **Régime avec faible flux évaporatoire** : ce régime désigne la phase à partir de laquelle l'ébullition devient très faible et l'apport énergétique est converti en chaleur sensible.

Les corrélations qui existent en convection naturelle peuvent satisfaire ces deux régimes. On peut écrire :

$$Nu = f(Pr, Gr) \quad (3.8)$$

Dans ce cas particulier la valeur du coefficient convectif peut être estimée directement à partir des corrélations typiques obtenues pour la convection naturelle qui se

développe autour d'un cylindre horizontal :

$$Nu = a(Ra)^b \quad (3.9)$$

Avec a et b sont respectivement 0.52 et 0.25, données par (Whitaker 1977a).

Nu nombre de Nusselt, et Ra nombre de Rayleigh :

$$Nu = \frac{h D}{\lambda} \quad (3.10)$$

$$Ra = \frac{g\beta(T_{\infty} - T_{sur})}{\nu\alpha} \quad (3.11)$$

- **Régime avec ébullition** : le changement de phase qui se produit en surface du produit, provoque un régime d'ébullition élevé. Plus le flux de bulles de vapeur est élevé, plus la turbulence sera importante.

A cet effet, le coefficient de transfert de chaleur convectif varie en fonction du flux évaporatoire. Costa *et al.* (1999) ont proposé une corrélation linéaire entre le coefficient de convection et le flux de vapeur :

$$h = h_{min} + C^{st} \dot{m}_w \quad (3.12)$$

Dans le but de mettre cette expression sous forme adimensionnelle, et surtout de la relier aux caractéristiques physiques et thermiques des huiles de friture, nous avons constaté que l'expression du coefficient de convection peut être détaillée sous la forme :

$$h = C_1^{st} + C_2^{st} \xi \quad (3.13)$$

Où ξ débit évaporatoire normalisé :

$$\xi = \frac{\dot{m}_w}{\dot{m}_w^{max}} \quad (3.14)$$

Avec, \dot{m}_w^{max} débit évaporatoire critique, $C_1^{st} = h_{min}$ et $C_2^{st} = h_{max} - h_{min}$, h_{min} coefficient de convection en régime sans ébullition/avec faible flux évaporatoire. h_{min} peut être exprimé par la relation 3.8. h_{max} coefficient de convection maximum atteint au début de friture, dépend de l'écart de température entre les huiles de friture et la température d'ébullition.

La figure 3.8 montre que l'allure du coefficient de convection est corrélée à la variation du flux évaporatoire.

Finalement, on peut exprimer la relation 3.13 en fonction de grandeurs adimensionnelles :

$$Nu = \xi Nu_{max} + a(1 - \xi) \times (Gr Pr)^b \quad (3.15)$$

Pour confirmer cette relation de similitude il sera nécessaire de disposer de nombreuses expériences de friture, c'est-à-dire regrouper toutes les expériences possibles, soit pour différentes températures d'huile, différentes géométries, ou différent type d'huile.

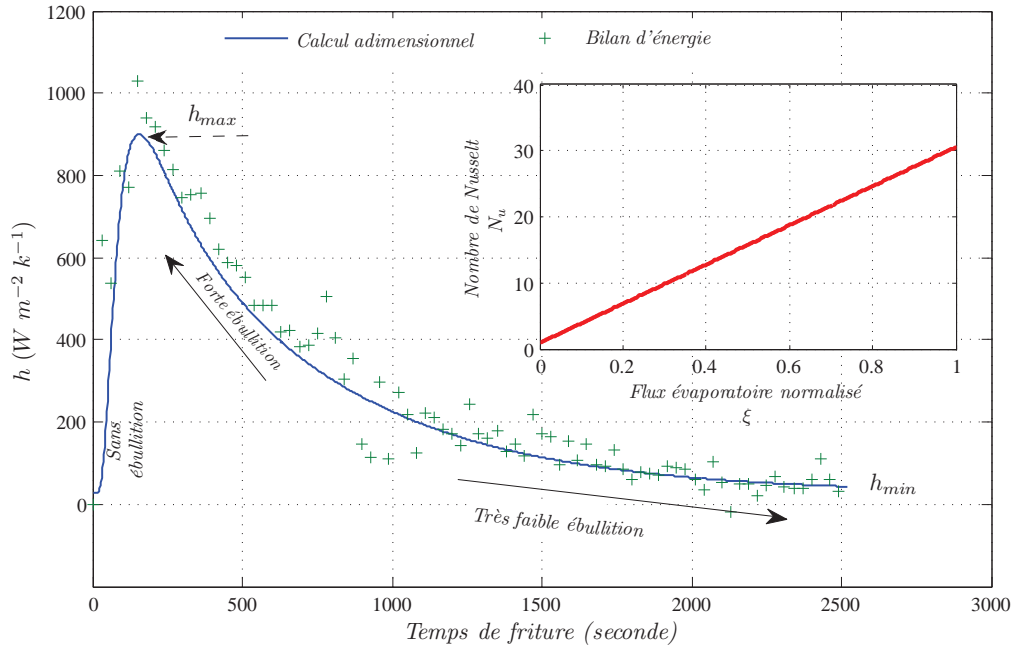


FIGURE 3.8 – Évaluation du coefficient d'échange de chaleur convectif en fonction du régime hydrodynamique des huiles de friture. Calcul adimensionnel ($\nu = 3.6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$; $\alpha = 1.3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$; $\beta = 7.7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$; $\lambda = 2.63 \cdot 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$; $D = 8 \text{ mm}$; $T_{boue \text{ brute}} = 20^\circ\text{C}$)

3.5 CONCLUSION

Pendant le procédé de friture, la boue est le siège de multiples phénomènes physico-chimiques et de transport. Les transferts de chaleur et de matière sont particulièrement complexes en présence de plusieurs phases (matière sèche, eau liquide liée/libre, vapeur d'eau, phases non miscible). Une description complète des transferts nécessitent une caractérisation des phénomènes de transport en milieu poreux, des interactions thermiques entre les différentes phases, et des différents phénomènes qui peuvent s'interagir tel que le phénomène de condensation.

Malgré la complexité du sujet, cette étude a été abordée en considérant certaines hypothèses de simplification :

- le matériau présente une température uniforme ;
- l'équilibre local de température est établi entre les différentes phases ;

Ces conditions ont permis d'établir un bilan global pour un milieu isotherme. Le bilan énergétique considère :

- le taux de variation de l'énergie interne dans les boues frites ;
- le flux de chaleur évaporatoire ;
- le flux de chaleur convectif à l'interface du produit avec les huiles de friture ;
- et l'apport de chaleur par advection suite à l'imprégnation des huiles dans la matrice poreuse du produit.

La méthode de détermination du coefficient de convection est effectuée sur un échantillon de boue cylindrique, par mesure de température et le calcul de cinétique de friture. Les valeurs du coefficient de convection critiques h_{max} sont plus importantes pour des échantillons frits à température élevée. Les coefficients minimums h_{min} varient entre 100 et 200 $Wkg^{-1}k^{-1}$ et un maximum de 1700 $Wkg^{-1}k^{-1}$ est observé pendant la friture à température d'huile de 140°C.

Une évaluation préliminaire du coefficient d'échange montre que ce dernier dépend du régime hydrodynamique des huiles autour du produit. Trois régimes peuvent être considérés :

- régime sans ébullition ;
- régime avec ébullition ;
- et un régime avec un faible flux évaporatoire.

L'allure de l'échange convectif dépend directement du flux évaporatoire.

La validation de la corrélation proposée reste à démontrer sur un plus grand nombre d'expérimentations.

HYGIÉNISATION DES BOUES AU COURS DU PROCÉDÉ DE FRITURE

SOMMAIRE

4.1	INTRODUCTION	53
4.2	MONITORING OF PATHOGENIC MICROORGANISMS CONTAMI- NATION DURING HEAT DRYING PROCESS OF SEWAGE SLUDGE . .	56
4.2.1	Introduction	57
4.3	PATHOGENIC ORGANISMS	59
4.3.1	Pathogenic occurrence in sewage sludge	61
4.4	KINETICS OF THERMAL DISINFECTING	63
4.4.1	Thermal drying processing	65
4.4.2	Conclusion	69
4.5	SYNTHÈSE DU CHAPITRE	76

CE chapitre a pour objectif d'exposer les enjeux d'hygiénisation des boues d'épuration dans le procédé de friture par comparaison avec trois autres procédés de séchage conventionnel. Les résultats de ce travail ont été publiés dans le journal *Process Safety and Environmental Protection*. Le texte de la publication est incorporé dans ce chapitre, précédé d'une introduction et suivi d'une synthèse générale.

4.1 INTRODUCTION

Le risque sanitaire des boues des stations d'épuration est lié à l'éventuelle présence des micro-organismes pathogènes. Ces micro-organismes présents dans les boues proviennent des déchets humains et animaux, des laboratoires de traitement des produits alimentaires et biologiques, suite au traitement des eaux usagées urbaines. Ces microorganismes sont divisés en quatre catégories (EPA 1979) : les virus, les bactéries, les parasites, et les champignons. Le risque de contamination peut surgir par simple contact ou par consommation des produits souillés par des animaux, des insectes, du sol, ou de l'eau (EPA 1995). Par conséquent, des mesures hygiéniques doivent être suivies dans le traitement, le stockage, ou le transport de la boue des stations d'épuration.

Afin de réduire le risque de contamination, certains traitements peuvent être appliqués sur les boues avant leur utilisation ou leur élimination avec divers niveaux de réduction des microorganismes pathogènes. Par exemple : l'ionisation, le compostage, le stockage, ou l'utilisation de produits chimiques désinfectants. Dans les procédés d'ionisation, les boues sont exposées à une source radiative (rayon β - γ) (Ahlgren 1988, EPA 1979). Le compostage est le traitement le plus simple, et est basé sur la décomposition de la matière organique en présence de l'oxygène de l'air. La température monte jusqu'à 55°C suite à la respiration des microorganismes mésophiles aérobies, et le traitement dure jusqu'à 15 jours ou plus (Nazih & Lawrence 2007). Néanmoins, une partie de biomasse reste non chauffée et les microbes pathogènes risquent la re-croissance (Björn 2007). La destruction des micro-organismes peut être également réalisée par oxydation chimique, en utilisant la chaux, le chlore, l'ammonium, l'ozone... etc. La destruction peut être effective pour certaines espèces pathogènes, par exemple, le chlore est efficace pour les bactéries, les virus et non pour les parasites (Lawrence *et al.* 2007a). L'eau fortement acide ou alcaline peut également être employée pour détruire les pathogènes, car l'eau avec un pH plus grand que 11 ou moins de 3 est relativement toxique pour la plus part des micro-organismes (Clint *et al.* 2007). Le traitement à pH élevé est typiquement obtenu avec la chaux à pH supérieur à 12 pendant 3 heures (Rolf *et al.* 1991). L'entreposage à long terme dans des lagunes est une autre manière pour détruire les microbes pathogènes. Le temps de stockage peut aller jusqu'à 60 jours à 20°C et 120 jours à 4°C (Rolf *et al.* 1991).

Le traitement thermique permet également l'inactivation des micro-organismes pathogènes.

Les procédés utilisent généralement une température relativement basse comme dans la pasteurisation en utilisant une injection de vapeur directe ou par échangeur de chaleur. Un procédé de pasteurisation devrait être conçu pour fournir une température minimale d'environ 63°C pendant au moins 30 minutes (Brennan 2006, Nissen *et al.* 1996). Tous les microbes pathogènes peuvent être également détruits pendant une période de temps plus courte, environ 10 minutes à une température de 91°C (EPA 1979). La tyndallisation est équivalente à une pasteurisation par alternance réchauffements et de refroidissements successifs ce qui empêche la sporulation des bactéries. Une tyndallisation par chauffage doux de 30 à 40°C s'effectue sur des périodes de 12 à 24 heures (Guiraud 2003). Les procédés de déshydratation mécanique emploient des températures plus élevées que la pasteurisation (140 – 240°C) pendant une période de 15 à 60 minutes et sous une pression de 17 à 27 bars (Lawrence *et al.* 2007b). L'utilisation des ultrasons peut être combinée avec les traitements thermiques conventionnels pour l'inactivation des microbes (Zenker *et al.* 2003), toutefois, son utilisation dans l'industrie alimentaire est difficile et exige l'utilisation des produits anti-microbiens (Zenker *et al.* 2003). D'autres procédés thermiques tels que l'incinération, la gazéification et la pyrolyse stérilisent efficacement les boues en augmentant leur température à plus de 500°C en détruisant leur structure physique et tous les microbes pathogènes (Werther & Ogada 1999).

Les conditions de friture sous vide imposent un niveau de température assez bas de l'ordre de 80°C. Il convient dans ce cas d'examiner les conditions de destruction thermique des microorganismes pathogènes à ce niveau de température. L'objectif était d'abord d'identifier les groupes pathogènes dans les boues incluant : les virus, les bactéries, les parasites et les champignons. Le nombre d'occurrence des espèces et sous espèces a été déterminé à partir de la bibliographie. Les principaux facteurs qui influent le nombre d'occurrence ont été recensés : le type et l'origine des boues, et les facteurs biologiques et thermo-physiques qui influent l'activité vitale des microorganismes dans les boues. Un modèle de simulation développé à partir de la bibliographie, permet de prédire la réduction décimale des pathogènes en fonction de l'évolution de la température à l'intérieur du produit et le temps de séjour de la friture.

Les résultats de ce travail sur le procédé de friture ont été présentés à Liège dans le congrès Européen ECSM08 (Romdhana *et al.* 2008b). Dans le cadre d'une étude comparative, le travail a été développé pour trois autres procédés de séchage conventionnel : le séchage conductif par agitation, le séchage convectif sur une fine couche de

boues en ébullition, et le séchage solaire. Les résultats de cette étude ont été publiés dans le journal *Process safety and environmental protection* (Romdhana *et al.* 2009b), et sont reproduits au paragraphe suivant.

4.2 PUBLICATION

MONITORING OF PATHOGENIC MICROORGANISMS CONTAMINATION DURING HEAT DRYING PROCESS OF SEWAGE SLUDGE

Romdhana Mohamed Hédi^a, Lecomte Didier^a, Ladevie Bruno^a, Sablayrolles Caroline^{b,c}

^a*Université de Toulouse, MINES ALBI, RAPSODEE UMR CNRS 2392, ALBI, France,
F 81013*

^b*Université de Toulouse, INP, LCA (Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle),
ENSIACET, 4 Allées Emile Monso, F 31029 Toulouse, France*

^c*INRA, LCA (Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle), F 31029 Toulouse, France*

Abstract

The sewage sludge from wastewater treatment plant is a potential source of infectious organism. The number and type of pathogens in sludge depends on various factors namely, the wastewater source, the type of treatment plant, and other environmental factors such as the biological medium offered by the sewage sludge. The principal sludge-borne diseases are presented followed by discussion on biological aspect of growth and occurrence. The overall objective of this work is to estimate kinetic reduction of pathogen population in sludge during different thermal-drying process including : the agitated conductive drying, drum drying, solar drying, and fry-drying. The temperature curves were reported from literature except frying data which were determined in experiment. In order to apply the temperature influence on pathogens population, kinetic parameters for the thermal inactivation (D, z – values) were chosen from literature. Values of concentrations of each pathogen were also extracted from scientific review of pathogens in bio-solids. This study conducted to resolve the survival kinetic of Hepatitis A viruses. The result showed that a concentration of $7 \times 10^4 \text{CFU}/100\text{ml}$ initially present in the sewage sludge is significantly reduced during the heat drying processes except the solar plant. The sewage sludge

is completely disinfected when heated for 20 min, 10 min, and 10 s respectively during the agitated conductive process, vacuum fry-drying, and drum drying process.

Key words : sewage sludge, wastewater, drying, frying, solar, pathogens, microbial disease, micro-organism, thermal inactivation

4.2.1 Introduction

Sewage sludge is the residue formed through wastewater treatment plant. The most significant health hazard for sewage sludge relates to the wide range of pathogenic micro-organisms. Pathogens are present in sludge as result of : human and animal wastes, food processing, biological laboratory and during some treatment of wastewater. These pathogens are divided into four categories (EPA 1979) : viruses, bacteria, parasites, and fungi. Within each one, there are various species with different occurrences. With lower levels of sanitation and less public awareness, many diseases and infections can occur (hepatitis, typhoid fever...). The risk of contamination can arise by simple touch or consumption of products that have been contaminated from animals, insects, land or water (EPA 1995). Therefore, hygienic principles must be followed in processing, storage or transport of sewage sludge. In order to defeat the biological risk related to sludge disposal, some processes are available with various degrees of pathogen reduction. For example : ionizing radiation, composting, storage and other chemical disinfection. The irradiation process involves exposing sludge to a source of radian energy (Ahlstrom 1988). High energy electron and photon (β - and γ -rays) are usually used because of their penetration power (EPA 1979). The easiest conditioner treatment of sewage sludge is composting. The organic matters are decomposed to stable humus under the aerobic thermophilic conditions (more than 55°C for 15 days or more) enough for heat inactivation (Nazih & Lawrence 2007). Nevertheless, not all the material is heated and pathogens risk re-growth (Björn 2007). The destruction of pathogens can also be achieved by chemicals stabilization, including lime, chlorine and its compound, quaternary ammonium, ozone...etc. The most common disinfectants are the oxidizing chemicals among them chlorine is the most used (Tchobanoglous *et al.* 2003); it is effective for bacteria and viruses inactivation but not for parasite (Lawrence *et al.* 2007a). Highly acid or alkaline water can also be used to destroy pathogenic organism, because water with pH greater than 11 or less

than 3 is relatively toxic to most microorganisms (Clint *et al.* 2007). High pH treatment is typically obtained with lime at pH higher than 12 for 3 hours (Rolf *et al.* 1991). Long term storage is another way to destroy pathogen. Hence, sludge is stored in earthen lagoon. Typical detention times for disinfection are 60 days at 20°C and 120 days at 4°C (Rolf *et al.* 1991). Another means of inactivating pathogens is heat application to sludge. Heat may be used at low temperature as in pasteurization using a direct steam injection or a heat exchanger. A pasteurization system should be designed to provide a uniform minimum temperature of 63°C for at least 30 minutes (Brennan 2006, Nissen *et al.* 1996). All pathogens can be also destroyed for a shorter time period of 10 minutes at 91°C (EPA 1979). Tyndallization is equivalent to repeated pasteurization and separated by period of 12-24 hours at 30-40°C (Guiraud 2003). Heat conditioning-dewatering processes use a higher temperature than pasteurization (140-240°C) for a period of 15-60 minutes under a pressure of 17-27 bars (Lawrence *et al.* 2007b). Ultrasound can be combined with conventional thermal treatment based on the possible synergy between low frequency ultrasound and heat for pathogen inactivation (Zenker *et al.* 2003), however its use in food industry is unfeasible and requires the addition of antimicrobial compounds (Aurelio *et al.* 2004). Other heating processes including incineration, vapor-gasification and pyrolysis, raise the sludge temperature by more than 500°C destroying the physical structure of all sludge pathogens and effectively sterilizing the sludge (Werther & Ogada 1999). In this study the drying treatment was adopted in order to produce a solid biofuel from wet wastewater sludge. Therefore sludge disinfection as an add-on drying process becomes necessary for storage or handling before combustion. Drying energy is subdivided into heat conditioning and heat drying. Heat conditioning includes thermal energy required to increase sludge temperature and to inactivate pathogenic microorganisms. Heat acts on the level of molecular agitation. It causes an increase on the growth speed and mutation of microbial compound. When the level of modification becomes important and irreversible the growth decreases and stops and microorganisms die (Guiraud 2003). The destruction reactions rates of microorganisms are not depend on the temperature (Singh & Heldman 2001). The overall objective of this work is to estimate kinetic reduction of pathogen population in sludge during different thermal-drying process including : agitated conductive drying, drum drying, solar drying, and fry-drying. The best conditions (temperature, time) of drying which insure a good microbial destruction were chosen.

4.3 PATHOGENIC ORGANISMS

Sludge borne disease

The pathogenic organisms found in sewage sludge can be classified into four broad categories : viruses, bacteria, parasites and fungi (EPA 1979). Viruses are classified as most pathogenic microorganism ; the most important human enteric viruses are the enteroviruses (polio, echo, coxsackie), Norwalk, rotaviruses, reoviruses, adenoviruses and hepatitis A and E (Tchobanoglous *et al.* 2003, Vantarakis & Papapetro-poulou 1998). Diseases caused by enteric viruses range from trivial to severe or even fatal, and the most common form of transmission include the fecal-oral and respiratory routes of infection (Ian *et al.* 2006). Norwalk and rotaviruses are causative agent of diarrhea diseases and shown to be major waterborne pathogens (Albert *et al.* 2006). The reoviruses and adenoviruses may cause respiratory illness, gastroenteritis and eye infection (Tchobanoglous *et al.* 2003). Enteroviruses are the most responsible for a wide variety of illnesses in humans, including meningitis, myocarditis, febrile illness, paralysis, respiratory infections, certain type of diabetes, and eye and skin infections (Ian *et al.* 2006). Hepatitis A and E have almost the similar syndrome (anorexia, faint...), but the hazard fatality is higher with hepatitis E than A and rises to 15-25% in pregnant women (Anna & Richard 2006). The second group of pathogenic contains the family of the harmful bacteria. A wide variety and concentration range of bacteria are found in domestic wastewater. One of the most common bacterial pathogens is the genus salmonella. Among this specie, salmonella typhi is the most severe and serious (Tchobanoglous *et al.* 2003). The pathogen produce a toxin that cause fever (such us typhoid fever), nausea, and diarrhea, and may be fatal if not properly treated (Ian *et al.* 2006). Shigella, a less common genus of bacteria, is often found in wastewater polluted with human sewage, raw vegetable, milk and dairy products and poultry (Tchobanoglous *et al.* 2003, Ian *et al.* 2006). Only four species are recognized (dysenteriae, flexneri, boydii, and sonnei) and responsible to various intestinal diseases known as shigellosis (James *et al.* 2008a). Other bacteria found in sewage sludge include : vibrio, Mycobacterium, clostridium, leptospira, yersinia, Escherichia coli species and campylobacter (Tchobanoglous *et al.* 2003). Vibrio consists of at least 28 species, in which vibrio cholera known as the cause of human cholera (James *et al.* 2008b). The more interest species in the genus yersinia is yersinia enterocolitica, its symptoms are fever, diarrhea, severe abdominal pain, vomiting and headache, and its incidence is highest in the very young and the old (James *et al.* 2008b). Campylobacter jejuni

is one of primary important species in genus campylobacter and is identified as the cause of diarrhea in human (Tchobanoglous *et al.* 2003). The third group of pathogenic contains the family of parasites, including : protozoa, nematodes, and helminthes (EPA 1979). The most concerned protozoan species are cryptosporidium parvum, cyclospora and giardia lamblia because of their significant impact on individuals with compromised immune system (Tchobanoglous *et al.* 2003, Ian *et al.* 2006). The more common nematodes are Trichinella and Anisakis (Ynes 2006), they may invade tissues (eye, encysts) other than the intestine causing inflammation and fibrosis (EPA 1979, Bosch *et al.* 1986). Helminthic parasites include flatworms such as tapeworms (EPA 1979). They are detectable as eggs in biosolids, and they are capable to produce larvae that infect people (Ian *et al.* 2006). In the less serious form, the tapeworm develops in the intestine, maturing and releasing eggs. In the more serious form, it localizes in the ear, eye, heart, or central nervous system (EPA 1979). The last groups of pathogenic are fungal species. They are secondary pathogens in wastewater sludge particularly in compost. The most prevalent fungi are Actinomyces, Aspergillus, and Candia albicans (EPA 1979). Several species are also animal and human mycotoxigenic agents (Ali-Shtayeh *et al.* 1998). They may be a potential hazard for the people handling the sludge and possibly also during food and feed production from soil amended with residue or organic fertilizers (Anna & Johan 2006).

Growth and biological property

Viruses, bacteria, parasites and fungi show varying resistances to environmental factors such as heat, moisture, chemical and physical agents. The parameter of pH influences the chemical and biochemical reaction and therefore the microorganisms. Most bacteria are stable at $\text{pH} \leq 8.5$ and ≥ 1.5 (Bourgeois *et al.* 1996), but some are more sensitive such as Salmonella which is destroyed if the pH is below 4.0 (James *et al.* 2008a). Several viruses are acid-resistant such as Hepatitis A which is stable at $\text{pH} \geq 1.0$ and ≤ 3.75 (Sagar 2007). Most fungi are acid-tolerant, but they are also able to growth under neutral or even alkaline pH such as Aspergillus (Bourgeois *et al.* 1996, Sabine & Eleanora 2000). Heat-resistant of microorganism changes also according to the water activity in the sludge. The presence of a solute substance decreases water activity and thus increases heat-resistance of microorganism (Bourgeois *et al.* 1996). The upper growths of pathogens require high water activity, more than 0.91 and 0.87 for bacteria and fungi respectively (Bourgeois *et al.* 1996). In addition, the pathogens

are resistant to various chemical agents including acid and alkaline solvents. Indeed, Hepatitis A is very stable, showing resistant to several preservatives and solvents including chloroform, Freon, Arklone, perchloroacetic acid or chloramines (Sagar 2007). Rotaviruses are also resistant to ether, chloroform, and to non-ionic detergents such as deoxycholate (Sagar 2007). Generally, bacteria are enable to tolerate high salt concentration such as Salmonella and Shigella which shown to be inhibited by nitrite (James *et al.* 2008a). Parasites (Ascaris, Giardia) are typically very resistant to the level of chlorine (EPA 1979, Irshad & Vitaliano 2006). On the other hand, the temperature of the medium influences the growth and the thermal-resistance of pathogens. Different species and their subspecies show different sensitivities to elevated temperatures and duration of exposure. Hepatitis A retains integrity and infectivity after 60 minutes incubation at 60°C, and Nerovirus retains infectivity when heated to 60°C for 30 minutes (Sagar 2007). Therefore, Hepatitis A and Nerovirus are not inactivated by pasteurization treatment. However, Adenovirus is more sensible and is inactivated after heating at 56°C for more than 10 minutes (Sagar 2007). For bacteria, temperature around 44-48°C is reported to be the upper limit for growth (James *et al.* 2008a;b). 50°C is an effective temperature for reducing the population of Salmonella over a 30 minutes time scale (Ward & Brandon 1977). Campylobacter heating to 70°C could not be detected after about 10 minutes (James *et al.* 2008b). Yersiniae represent a less resistant group which destroyed in 1-3 minutes at 60°C (James *et al.* 2008b). Potential disadvantage with lower temperature, the presence of organics and the high concentration of bacteria may promote survival or even re-growth. For example, Vibrio can survive 80°C for 15 minutes (James *et al.* 2008b). Moderate temperatures around 55°C for less than 10 minutes are effective in eliminating viability of some parasites in water or liquid sludge (Ward & Brandon 1977). Finally, the majority of fungi can be destroyed by heating at temperatures until 88°C during 30-60 minutes (Hersom & Hulland 1980); for example, Aspergillus fungi are inactivated at 60°C for 60 minutes (EPA 1979).

4.3.1 Pathogenic occurrence in sewage sludge

The examination of pathogens occurrence is reported for different type of sludge from various sources. Throughout the literature survey, the data presented are obtained from different wastewater plant and vary from raw wastewater to final effluent. In addition the review of scientific literature reveals different methods of analysis. Indeed, the enumeration is carried out by (Tchobanoglous *et al.* 2003, James *et al.* 2008a) :

(1) direct microscopic count, (2) colony forming units (*cfu*), with culture in solid medium, and (3) the most probable number (MPN) method as a statistical determination. According to : (1) the relative difficulty of the process preparing, (2) the costly method, and (3) time consuming (Tchobanoglous *et al.* 2003, Joret *et al.* 1980), only a few data on Rotavirus (Bosch *et al.* 1986) and Adenovirus (Williams & Hurst 1988) are available. A few data of presence/absence of Enterovirus, Adenovirus and Hepatitis A viruses (Vantarakis & Papapetropoulou 1998) are also available. Most data are reported on Enteroviruses and the total concentration of enteric viruses in sludge. Typical total virus concentrations are given in table 4.2. The large difference between the high and low value for the number of virus results from several factors, including variation in virus occurrence in human population, differing treatment plant removal efficiency and identification techniques. Anaerobic digestion, dewatering and composting have been shown to reduce the concentration of detectable viruses.

Commonly found concentrations of bacteria are shown in table 4.2. A significant reduction of average concentration of enteric bacteria is observed during wastewater treatment plant. In general, anaerobic digestion of sludge is the most effective for most bacteria. Nevertheless, Mycobacterium is shown very resistive during anaerobic digestion. Literature of this subject has been reviewed in reference 35 on the survival of different enteric bacteria during biological treatment. The study showed that *Campylobacter jejuni* survived better than other enteric bacteria. In this context also, an experimental identification (absence/presence) of bacterial pathogens during sewage treatment plant is reported in reference 36. *Salmonella* is the most common in both raw and treated sludge, *Campylobacter* is found in 20% in raw sludge and 4% in treated sludge, and *Listeria* number found decreases from 12 to 2%.

There is a wide variation in the apparent level of parasite infestation in different wastewater treatment stages. Limited data for Protozoa, Helminths, and Nematodes reported in table 4.1, indicate that Nematodes eggs and *Ascaris* are detected in small numbers. *Cryptosporidium* and *Giardia Lamblia* are detected in high number in raw sludge ; they are considerably greater on pig farms (Roberto & Eloy 2008). Treatments by activation sludge process, composting or lime, reduced the number of parasites, but are reported to incompletely remove all pathogens. For example, the total concentration of Nematodes eggs in the sludge is not greatly after treatment, but it stills lower than sanitized concentration ($< 3 \frac{\text{eggs}}{10\text{g dry matter}}$ (Gantzer *et al.* 2001)). The reduction with the heat drying procedure (Roberto & Eloy 2008) is greater than other technologies such as anaerobic/aerobic digestion, lime stabilization or composting. Heat drying

greatly reduces the number of parasites by more than 4log units for *Cryptosporidium* oocysts (Roberto & Eloy 2008), confirming the effect of the temperature on the destruction of parasites.

Data for fungi are sparse; limited data for fungi occurrence in the sludge reported in table 4.1 include *Aspergillus fumigatus*, Yeast-like, Filamentous and average number of total fungi. There is a wide frequency of the fungi in the sludge. Fungi occurrence is considerably dependent to the habitat in which fungi cells are continually bathed in a nutrient medium offered by the sewage sludge. Levels vary at each wastewater treatment stage, temperature, moisture content, and also weather. It is noted (Bridge & Wesley 1968) that certain subspecies or growth types of the fungi are more prominent in the winter, other in the warmer month.

4.4 KINETICS OF THERMAL DISINFECTING

Basic kinetic equation

In order to determine the required time for a given drying process, it is necessary to have information on heat penetration and its effect on the inactivation of microorganisms. The heat penetration is measured by placing a thermocouple at the centre of sewage sludge to record the temperature during drying. In fact, all other points in dried product are assumed to receive more heat and are therefore adequately processed. In addition, it is necessary to know how heat resistant microorganisms are in order to define time and temperature for the process.

A general model for description of microbial reduction is given by (Singh & Heldman 2001) :

$$N = N_0 \times 10^{\frac{-t}{D_T}} \quad (4.1)$$

This model is used to predict survivor population (N) when the initial populations (N_0) are exposed to elevated temperature during heating time (t).

Every microorganism has its own characteristic heat resistance (D_T), defined as the time required to reduce the population by 90% at a constant temperature (T) (Brennan 2006). On the other hand, the process does not take place at constant temperature but involves distinct periods. During drying, the temperature at any location in the sewage sludge. Traditional thermal processing has used the sensitive temperature parameter (z) to describe the influence of temperature on decimal reduction time for microbial population (Brennan 2006, Singh & Heldman 2001, Durance & Wong 1992).

The thermal resistance constant (z) is defined as the temperature increase required to cause a one log cycle reduction in the decimal reduction time (Abdul & Mohammed 2006). Based on the definition, the relationship between (D) values at two different temperatures and the (z) value can be expressed by the following equation :

$$D_1 = D_2 \times 10^{\frac{T_2 - T_1}{z}} \quad (4.2)$$

Heat resistance of microorganisms

The practical and theoretical aspects of alternatives to the ($D - z$) values concept have been discussed in reference (Holdsworth & Simpson 2007), including the different methods of determining heat resistance. Some comparative ($D - z$) values for bacteria, fungi and viruses are reported in table 4.3.

Pathogens inactivation increase with increasing temperature and treatment duration. It was reported in reference (Strazynski *et al.* 2002) different thermal inactivation of Poliovirus in water and yoghurt. For example the heating at 55-62°C for 32 min results in complete inactivation of Poliovirus. At 71°C inactivation is limited at 30s and only 15s at 95°C. A comparison of inactivation kinetic of different viruses by heat treatment at 60°C shows a higher heat resistance of Hepatitis A than other Enteroviruses (Nissen *et al.* 1996). In fact, Hepatitis A appears to be much more pertinent model to study the thermal inactivation of viruses. The (z) values of Hepatitis A are considerably elevated (11.26-21.41°C) and (D) values at incubated temperature of 80-90°C vary between 1.22 min and 12.22 min (Deboosere *et al.* 2004).

In reference (Marquenie *et al.* 2002), complete fungi spores inactivation is already achieved upon treatment at 48°C during 3 min and during 15 min at 43°C. Other studies (Civello *et al.* 1997) show that most fungi spores on fruit and vegetable are inactivated when exposed to a temperature of 60°C for 5 to 10 min. The (z) value for most heat-resistant spores is about 10°C (Singh & Heldman 2001), whereas lower values vary from 4.17 to 7.9°C (Marquenie *et al.* 2002, Efstathios *et al.* 2002). The decimal reduction time for the different temperatures ranging between 40-48°C varies from 0.607 to 29.959 min (Marquenie *et al.* 2002) and from 1.66 to 37.31 min at a temperature between 70 and 80°C (Efstathios *et al.* 2002).

To summarize the results obtained on heat inactivation of bacteria in sludge in reference (Ward & Brandon 1977), it appears that moderate heat treatment (55-60°C)

during around 30 min is sufficient to eliminate pathogenic bacteria in both liquid system and in composted sludge. Thermal inactivation (D) and (z) values of *Salmonella* and *Listeria* in poultry product were reported in reference (Murphy *et al.* 2002a;b). The (z) values of both bacteria are the same magnitude ($0.3 < (z) < 0.9$). Whereas, the (z) values of *Campylobacter*, *Escherichia Coli* and *Mycobacterium* are considerably higher (6.1°C (Moore & Madden 2001), 5.08°C (Murphy *et al.* 2006) and 7.11°C (Nackmoon & Michael 1998), respectively).

While thermal resistance of pathogenic bacteria, fungi and viruses are thoroughly studied, heat inactivation of parasites is poorly investigated. In fact, considerations of pathogen inactivation must include effects of heat on parasite in bio-solids. Although heat inactivation of *Ascaris Lumbricoides* Ova in water was studied in reference (Ward & Brandon 1977), showing that the moderate temperatures ($51\text{--}60^{\circ}\text{C}$) are effective in eliminating viability of these Ova in water and liquid sludge during 5 to 60 min processing.

4.4.1 Thermal drying processing

Sewage sludge drying systems were studied for pathogens destruction by numerical simulation. Four thermal treatment processes were compared : (1) a fry-drying process, (2) an agitated conductive drying process, (3) an indirect drying in thin-film and (4) a solar drying system. Each drying system induces various mechanisms occurring within the sewage sludge. Commonly, heat drying is based on exposing sewage sludge to heating agent by direct or indirect contact long enough to attain at least 4% moisture content.

Fry-drying

Fry-drying is based on immersing the sewage sludge in a heated non-miscible fluid (animal fat, waste oil...). Frying temperature can range from 110°C to 180°C under atmospheric conditions (Peregrina *et al.* 2006b, Romdhana *et al.* 2008a), and from 95°C to 115°C under vacuum (Mariscal & Bouchon 2008). Frying conditions were selected in order to operate under low heating conditions but ensure sewage sludge disinfection at high temperature.

Therefore, the frying temperature was followed in vacuum frying experiment (95°C of oil temperature and 0.6 bar of pressure). A cylindrical sludge samples (8 mm diameter) are immersed in jacketed cylindrical reaction vessel (figure 4.1a). The sewage

sludge-to-oil weigh is chosen as low as possible (10 ml per 400 ml oil) in order to keep constant the frying temperature. The product temperature history is monitored using a thin thermocouple (2/10 mm wire diameter and 5/10 mm welding thickness). Moisture loss during frying is modeled using the basic one dimensional mass diffusion equation. Oil temperature dependency of mass diffusivity model proposed by Romdhana *et al.* (2008a) is considered. The trend of temperature results at the centre of product during vacuum frying is shown in figure 4.2. The temperature rises with progress in frying until it reaches the boiling point of water, 80°C. Then, the temperature remains stable since heat supplied is being spent on moisture evaporation. After around 20 min of frying the product reaches less than 10% moisture content and the temperature starts increasing again.

Conductive drying by agitation

The second process consists of conductive drying with agitation. The process is classified as indirect heating where the heat transfer agent (resistance, fluid...) and the product are separated by a wall. During the process the wet sewage sludge is kept in contact with a heated steel shell using a mechanical system of agitation (paddle, blades, scrappers...). The moisture loss is determined from continuous weighing method as schematized in figure 4.1b. The temperature of the product is measured by thermocouples placed on the axis of the agitator at various positions. Typical data of an agitated laboratory scale conductive dryer are reported in reference (Ferrasse 2000). Figure 4.3 shows the temperature histories during the drying at 120°C temperature set up. The product temperature increases up to 100°C at the beginning, then decreases to lower values between 100-80°C, inducing a slowing of the drying and a decrease of the heat exchange. When the moisture content decreases until 2 (dry basis), the temperature starts increasing again. The quantities of 2.2 kg of sewage sludge are completely dried after about 7 hours.

Drum drying

In drum drying, the feed of sewage sludge is applied in a thin film (1mm) to the surface of a rotating hollow cylinder, heated internally.

The drying of aluminium hydroxide sludge on an electrically heated laboratory drum dryer is described in reference (Carrère-Gée 1999). The kinetics of drying cannot be given directly while weighing. They are given indirectly by the energy balance by

measuring the heat flow lost by the rotating drum and yielded to sewage sludge for the vaporization of the moisture contained in this one. Four thermocouples are positioned in the rotating drum as shown in figure 4.1c. The product temperature is assumed to be those measured by the given thermocouples, because of the highest thermal density in the metal of the rotating drum. The drum surface temperature to which the sludge layer is exposed during evaporative phase is relatively high (112-137°C). Therefore, drying times are considerably short, (10-60s). Figure 4.4 shows the kinetic of drying and temperature of the crossing point between heating surface and sludge film for an experiment at 112°C.

Solar drying

In solar drying, the sludge is laid down in a solar green house (figure 4.1d), thus the ambient temperature is raised above outside temperature. Under these conditions the sludges are dried by convection. Generally, this process requires air circulation to transport the moist air as fast as possible out of the drying zone, otherwise the vapour pressure difference between the sludge and the air decreases and the drying stops (Luboschik 1999). The solar system may be completely covered with a transparent roof and wall, thus providing the greenhouse effect during the daylight and therefore accelerating the drying rate (11°C sludge temperature higher than open system) (Nezih *et al.* 2006). The kinetics of drying and the temperature variation of a typical covered solar system are shown in figure 4.5, also obtainable in reference (Nezih *et al.* 2006). Drying time is long; it takes about 55 days for the sludge to reach a final moisture content of about 12%.

Microbial inactivation

Microbial inactivation is described in term of the first order equation 4.1. The model is tested against experiment of deep fat frying and available data in the literature for agitated convective system (Ferrasse 2000), drying of thin film (Carrère-Gée 1999) and sun drying (Nezih *et al.* 2006). Hepatitis A virus appears to be a much more relevant model to study the dry inactivation process of sewage sludge pathogens. As shown in Figure 4.6 which compares pathogens inactivation during vacuum frying, Hepatitis A virus is more resistant. At the beginning of the frying process, Hepatitis A concentration remains constant (figure 4.2). When the sludge temperatures reach 75°C, the concentration starts to decrease sharply. After about 10 min of frying the

sludge is disinfected. In spite of the high temperature in the agitated conductive process, the virus survives for 20 min (figure 4.3). In fact, this is explained by the low thermal penetration in the sewage sludge when it is introduced by large quantities. However, heat penetration is faster with thin sludge exposed to a hot surface (112°C). The concentration is sharply reduced in 10 seconds (figure 4.4). While drying time is very long (55 days) in a solar plant, sludge temperature remains very low (reach hardly 38°C). The simulation results under this condition show that all pathogens can survive for long period (figure 4.5). Experimental result for Fecal Coliform bacteria shows a very high concentration of this microorganism after 43 days (Nezih *et al.* 2006). This process requires chemical treatment to reduce pathogenic number in sewage sludge such as lime addition.

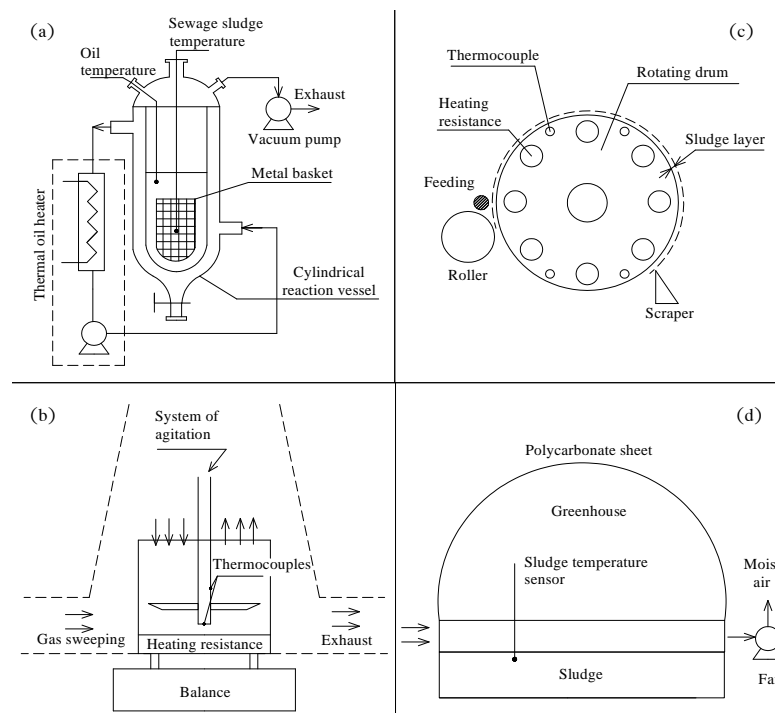


FIGURE 4.1 – Detail of the experimental setup, (a) fry-drying, (b) agitated conductive drying, (c) indirect drying in thin film, (d) solar drying

4.4.2 Conclusion

The first part of this work identifies principal diseases related to urban and industrial sewage sludge. Viruses are classified as the most pathogenic microorganism. Diseases caused by viruses range from trivial to severe or even fatal almost with Hepatitis A virus. A wide variety and concentration range are reported from literature. The examination of pathogenic occurrence is reported from various source involving different factors such as : wastewater treatment stage, some environmental factors (pH, water activity, salt, temperature...), and method of analyse used in experiments. Composting and digestion greatly reduces pathogens during wastewater treatment plant. Several microorganisms are most resistant to heat at their optimum pH which is generally about 7. The heat resistance increases with decreasing humidity, moisture or water activity. Some chemical compound have a protective effect on microorganisms, and other tend to make pathogens more heat sensitive such as chlorine or lime.

The principle of thermal inactivation was described. ($D - z$) are important parameters to characterize heat resistance of each microorganism. They are also used to quantify the thermal and the time process required for a given microbial population. Typical values reported from literature for major pathogens show different tendencies of cells inactivation.

The final part of this study was focused on the comparison of four thermal drying processes namely the vacuum fry-drying, an agitated conductive drying, the direct contact with a heated surface, and the solar drying plant. Both information of temperature history and drying rate of each process are necessary to analyse heat penetration and its effect on microorganism inactivation. Based on the simulation results of microbial inactivation model, process time for reduction of Hepatitis A virus is higher than other microorganism. The prediction of pathogen disinfection during different thermal drying process shows that the heat-drying at high temperature are more efficient. The Hepatitis A virus is completely reduced when heated for 20 min, 10 min and 10 seconds, respectively during the agitated conductive process, vacuum fry-drying, and direct contact with a heated surface. Moreover, during solar drying, pathogens still survive for long period.

Acknowledgment

The authors thank French Agency of Environment and Energy (ADEME), Midi-Pyrénées Region. Authors which to thank particularly Mr Bernard Auduc and Mr Jean-Claude Poussin who have contributed to the design and run of most experiments in the RAPSODEE Centre, Ecole Des Mines d'Albi-Carmaux.

Nomenclature

D	Decimal reduction time	s
N	Microorganisms population	
T	Temperature	$^{\circ}\text{C}$
t	Time	s
z	Temperature sensitive parameter	$^{\circ}\text{C}$

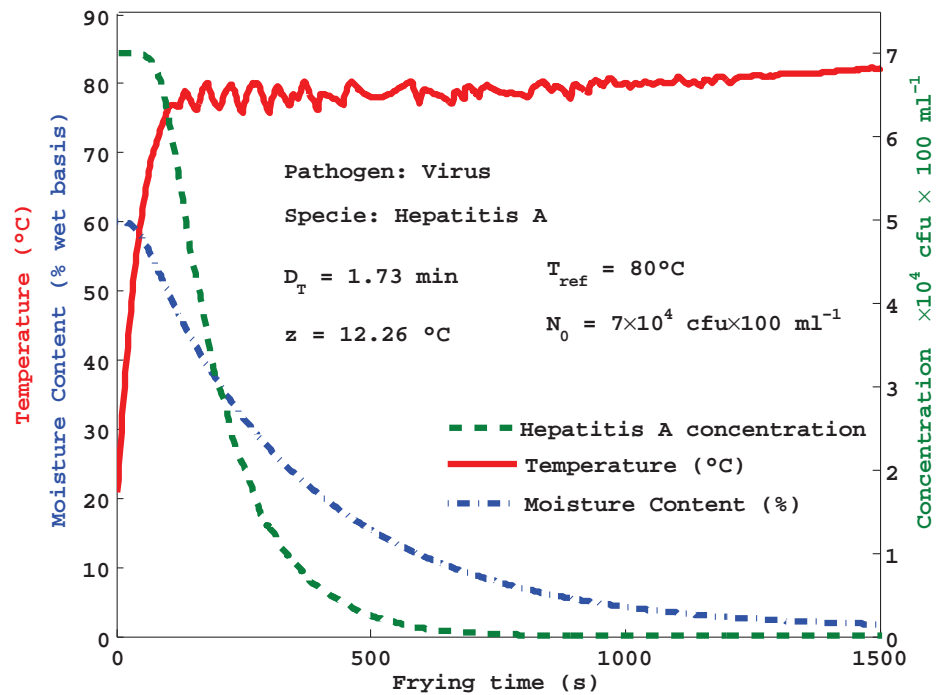


FIGURE 4.2 – survivor curve for a Hepatitis A virus population during fry-drying process

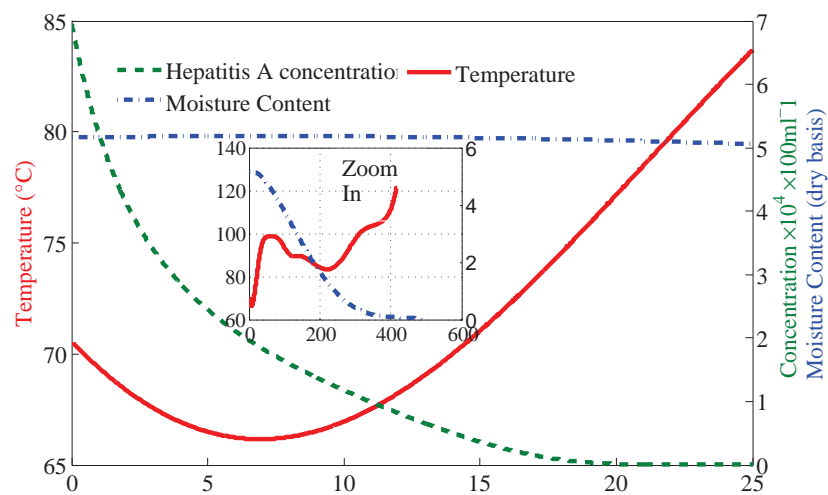


FIGURE 4.3 – survivor curve for a Hepatitis A virus population during an agitated conductive drying process

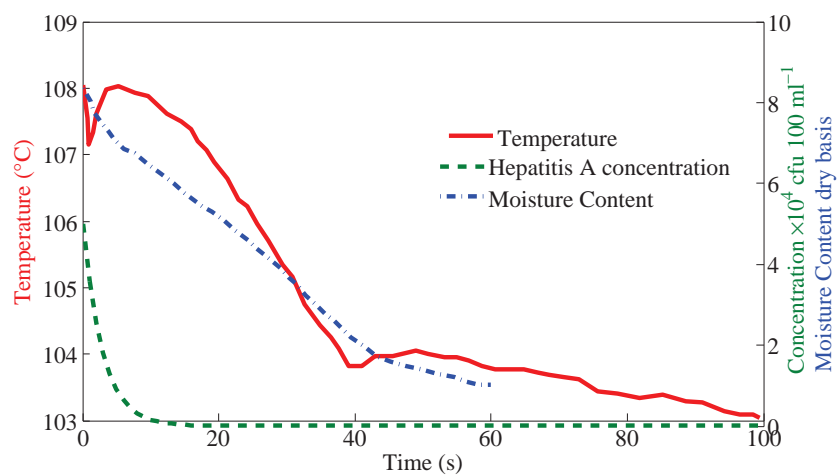


FIGURE 4.4 – survivor curve for a Hepatitis A virus population during a drying of aluminium hydroxyde sludge film by direct contact with a heated surface at 112°C

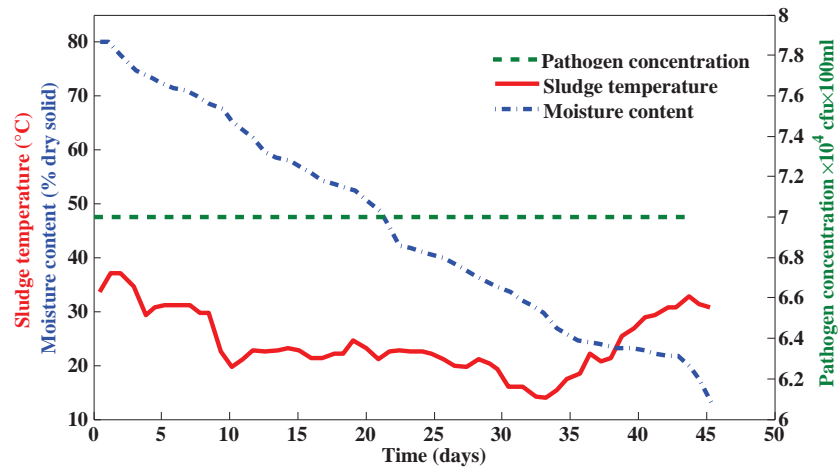


FIGURE 4.5 – A survivor curve for a Hepatitis A virus population during a drying of sewage sludge in covered solar system

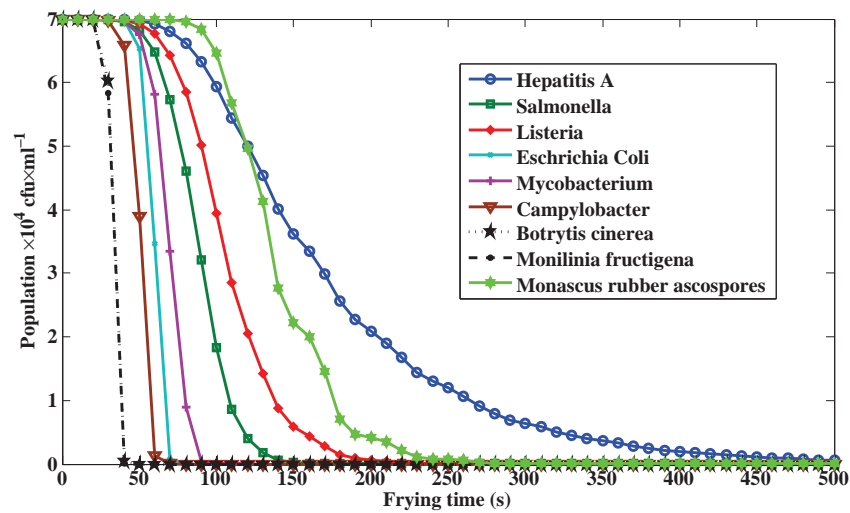


FIGURE 4.6 – Comparison of pathogen survivor curve during frying time

TABLE 4.1 – Virus and bacteria occurrence in raw sludge and various step of wastewater treatment plant

Parasites				
Species	Subspecies	Treatment stage	Concentration	Reference
Protozoa	Cryptosporidium	Raw wastewater	$10 \rightarrow 10^3$ ⁽¹⁾	(Tchobanoglous <i>et al.</i> 2003)
			$1.1 \rightarrow 10^3$ ⁽²⁾	(Guzmán <i>et al.</i> 2007)
		Digested sludge	$3.6 \rightarrow 10^2$ ⁽²⁾	
		Sewage sludge	$12 \rightarrow 17$ ⁽³⁾	(Thaddeus <i>et al.</i> 2008)
		Swine slurry	$1.67 \times 10^4 \rightarrow 2.33 \times 10^5$ ⁽⁴⁾	(Roberto & Eloy 2008)
		Dried sludge	$3.5 \rightarrow 10.3$ ⁽³⁾	
	Giardia Lamblia	Raw wastewater	$10^3 \rightarrow 10^4$ ⁽¹⁾	(Tchobanoglous <i>et al.</i> 2003)
		Sewage sludge	$22 \rightarrow 32$ ⁽⁵⁾	(Thaddeus <i>et al.</i> 2008)
		Swine slurry	3.33×10^3 ⁽⁶⁾	(Roberto & Eloy 2008)
		Activated sludge	Not detected	
Dried sludge		Not detected		
Helminth	Eggs	Raw wastewater	$10 \rightarrow 10^3$ ⁽¹⁾	(Tchobanoglous <i>et al.</i> 2003)
			1.2 ⁽⁷⁾	(Guzmán <i>et al.</i> 2007)
		Digested sludge	1.7 ⁽⁷⁾	
		Swine slurry	$100 \rightarrow 2600$ ⁽⁸⁾	(Roberto & Eloy 2008)
		Dried sludge	Not detected	
	Ascaris	Raw wastewater	$10^{-2} \rightarrow 1$ ⁽¹⁾	(Tchobanoglous <i>et al.</i> 2003)
Nematode	Eggs	Raw wastewater	$2 \rightarrow 53$ ⁽⁷⁾	(Gantzer <i>et al.</i> 2001)
		Anaerobic digestion	16.7 ± 10.3 ⁽⁷⁾	
		Aerobic digestion	5 ± 3.7 ⁽⁷⁾	
		Compost	6.2 ± 6.7 ⁽⁷⁾	
		Limed sludge	$2.7 \pm 1.5 \rightarrow 28.7 \pm 16.6$ ⁽⁷⁾	
Fungi				
Filamentous	Raw sludge		$1.2 \times 10^3 \rightarrow 9 \times 10^3$ ⁽⁹⁾	(Bridge 1970)
			$0.2 \times 10^6 \rightarrow 10.3 \times 10^6$ ⁽⁹⁾	(Bridge & Wesley 1968)
	Settle sewage		$0.3 \times 10^6 \rightarrow 3.2 \times 10^6$ ⁽⁹⁾	
	Waste sludge		$0.23 \times 10^3 \rightarrow 23 \times 10^3$ ⁽⁹⁾	(Bridge 1970)
Yeast-like	Raw sludge		$10^4 \rightarrow 10^6$ ⁽⁹⁾	(Bridge 1970)
			$0.07 \times 10^5 \rightarrow 0.2 \times 10^5$ ⁽⁹⁾	(Bridge & Wesley 1968)
	Settle sewage		$0.03 \times 10^5 \rightarrow 1.2 \times 10^5$ ⁽⁹⁾	
	Waste sludge		$102 \times 10^5 \rightarrow 0.3 \times 10^5$ ⁽⁹⁾	(Bridge 1970)
			$1.5 \times 10^5 \rightarrow 109 \times 10^5$ ⁽⁹⁾	(Bridge & Wesley 1968)
	Aspergillus	Raw sludge		$10^2 \rightarrow 10^3$ ⁽¹⁰⁾
Total fungi	Raw sewage		3.9×10^3 ⁽⁹⁾	(Bridge 1970)
			$2.3 \times 10^4 \rightarrow 5.4 \times 10^4$ ⁽¹⁰⁾	(Millner <i>et al.</i> 1977)
			$0.4 \times 10^6 \rightarrow 10.4 \times 10^6$ ⁽⁹⁾	(Bridge & Wesley 1968)
	Settle sewage		4.4×10^3 ⁽⁹⁾	(Bridge 1970)
			$1.4 \times 10^6 \rightarrow 3.3 \times 10^6$ ⁽⁹⁾	(Bridge & Wesley 1968)
	Waste sludge		4.1×10^3 ⁽⁹⁾	(Bridge 1970)
			$114.3 \times 10^6 \rightarrow 752.3 \times 10^6$ ⁽⁹⁾	(Bridge & Wesley 1968)
(1) $\frac{MPN}{100ml}$ (2) $\frac{oocysts}{10g\ dry\ matter}$ (3) $\frac{oocysts}{g}$ (4) $\frac{oocysts}{l}$ (5) $\frac{cysts}{g}$ (6) $\frac{cysts}{l}$ (7) $\frac{eggs}{10g\ dry\ matter}$ (8) $\frac{eggs}{l}$ (9) $\frac{colonies}{ml}$ (10) $\frac{cfu}{g\ dry\ matter}$				

(1) $\frac{MPN}{100ml}$ (2) $\frac{oocysts}{10g \text{ dry matter}}$ (3) $\frac{oocysts}{g}$ (4) $\frac{oocysts}{l}$ (5) $\frac{cysts}{g}$ (6) $\frac{cysts}{l}$ (7) $\frac{eggs}{10g \text{ dry matter}}$ (8) $\frac{eggs}{l}$ (9) $\frac{colonies}{ml}$ (10) $\frac{cfu}{g \text{ dry matter}}$

TABLE 4.2 – Parasites and fungi occurrence in raw sludge and various step of wastewater treatment plant

Pathogen	Species	Treatment stage	Concentration	Reference
Virus	Enteric Viruses	Raw sludge	$2.5 \times 10^3 \rightarrow 7 \times 10^4$ ⁽¹⁾	(EPA 1979)
			103 \rightarrow 104 ⁽⁴⁾	(Tchobanoglous <i>et al.</i> 2003)
		Digested sludge	100 \rightarrow 103 ⁽¹⁾	(EPA 1979)
		Secondary wastewater	0.3 \rightarrow 115 ⁽⁵⁾	(Joret <i>et al.</i> 1980)
	Enterovirus	Raw sludge	$4.8 \times 10^2 \rightarrow 2.1 \times 10^3$ ⁽²⁾	(Guzmán <i>et al.</i> 2007)
			$850 \rightarrow 43 \times 10^3$ ⁽³⁾	(Bosch <i>et al.</i> 1986)
			1320 ⁽³⁾	(Williams & Hurst 1988)
		Digested sludge	$1.1 \times 10^1 \rightarrow \times 10^2$ ⁽²⁾	(Guzmán <i>et al.</i> 2007)
		Dewatered sludge	$1.8 \times 10^1 \rightarrow 4.1 \times 10^1$ ⁽²⁾	
		Composted sludge	< 8.3 ⁽²⁾	
	Rotavirus	Primary sludge	$30 \rightarrow 26 \times 10^4$ ⁽³⁾	(Bosch <i>et al.</i> 1986)
	Adenovirus	Primary sludge	$5800 \rightarrow 32500$ ⁽³⁾	(Williams & Hurst 1988)
Bacteria	Enteric bacteria	Raw sewage	5.6×10^6 ⁽⁶⁾	(Bridge 1970)
		Final product	0.5×10^6 ⁽⁶⁾	
	Salmonella	Raw sludge	8×10^3 ⁽¹⁾	(EPA 1979)
			$10^2 \rightarrow 10^4$ ⁽⁴⁾	(Tchobanoglous <i>et al.</i> 2003)
			10^3 ⁽⁶⁾	(Wéry <i>et al.</i> 2008)
		Digested sludge	$< 3 \rightarrow 62$ ⁽¹⁾	(EPA 1979)
		Dewatered sludge	5×10^4 ⁽⁶⁾	(Wéry <i>et al.</i> 2008)
		Centrifugation	< 10 ⁽⁶⁾	
	Escherichia coli	Raw sludge	$357275 \rightarrow 1032625$ ⁽⁷⁾	(Leena <i>et al.</i> 2004)
			$10^7 \rightarrow 10^8$ ⁽⁶⁾	(Wéry <i>et al.</i> 2008)
		Digested sludge	$2 \rightarrow 8435$ ⁽⁷⁾	(Leena <i>et al.</i> 2004)
		Dewatered sludge	$4 \rightarrow 6$ ⁽⁸⁾	(Gantzer <i>et al.</i> 2001)
			$10^7 \rightarrow 5 \times 10^8$ ⁽⁶⁾	(Wéry <i>et al.</i> 2008)
		Centrifugation	$6233 \rightarrow 403571$ ⁽⁷⁾	(Leena <i>et al.</i> 2004)
			10^4 ⁽⁶⁾	(Wéry <i>et al.</i> 2008)
	Shigella	Raw wastewater	$< 1 \rightarrow 2.9$ ⁽⁸⁾	(Gantzer <i>et al.</i> 2001)
			$1 \rightarrow 10^3$ ⁽⁴⁾	(Tchobanoglous <i>et al.</i> 2003)
	Clostridium	Raw wastewater	6×10^6 ⁽¹⁾	(EPA 1979)
			$10^3 \rightarrow 10^5$ ⁽⁴⁾	(Tchobanoglous <i>et al.</i> 2003)
			$172857 \rightarrow 174524$ ⁽⁷⁾	(Leena <i>et al.</i> 2004)
			$10^2 \rightarrow 10^4$ ⁽⁶⁾	(Wéry <i>et al.</i> 2008)
		Digested sludge	2×10^7 ⁽¹⁾	(EPA 1979)
			$60667 \rightarrow 106571$ ⁽⁷⁾	(Leena <i>et al.</i> 2004)
		Centrifugation	$37667 \rightarrow 438650$ ⁽⁷⁾	
	Mycobacterium	Raw sludge	10^7 ⁽¹⁾	(EPA 1979)
			10^6 ⁽¹⁾	
		Dewatered sludge	$10^3 \rightarrow 10^6$ ⁽⁶⁾	(Wéry <i>et al.</i> 2008)
	Campylobacter jejuni	Wastewater	$10 \rightarrow 10^3$ ⁽⁶⁾	
		Dewatered sludge	10^6 ⁽⁶⁾	
		Centrifugation	$5 \rightarrow 10$ ⁽⁶⁾	

(1) $\frac{cfu}{100ml}$ (2) $\frac{cfu}{10g \text{ dry matter}}$ (3) $\frac{cfu}{l}$ (4) $\frac{MPN}{100ml}$ (5) $\frac{MPN}{l}$ (6) $\frac{gene}{ml}$ (7) $\frac{cfu}{g}$ (8) $\frac{\log(MPN)}{g \text{ dry matter}}$

TABLE 4.3 – Values of decimal reduction time (D) at test temperature (T) and temperature sensitive parameter (z) for pathogen inactivation

Pathogens	$T(^{\circ}\text{C})$	$D_T(\text{s})$	$z(^{\circ}\text{C})$	Reference
Bacteria				
Salmonella	$55 \rightarrow 70$	$1444.26 \rightarrow 5.82$	$0.2964 \rightarrow 0.9049$	(Murphy <i>et al.</i> 2002a)
Listeria	$55 \rightarrow 70$	$3370.14 \rightarrow 7.56$	$0.318 \rightarrow 0.9699$	
Eschrichia Coli	$55 \rightarrow 70$	$1281.6 \rightarrow 1.86$	5.08	(Murphy <i>et al.</i> 2006)
Mycobacterium	$62 \rightarrow 68$	$228.8 \rightarrow 21.8$	7.11	(Nackmoon & Michael 1998)
Campylobacter	$55.4 \rightarrow 61.2$	$89 \rightarrow 10.3$	6.1	(Moore & Madden 2001)
Virus				
Hepatitis A	80	$73.2 \rightarrow 733.2$	$11.26 \rightarrow 21.41$	(Deboosere <i>et al.</i> 2004)
	90	$13.2 - 180$		
Fungi				
Botrytis cinerea	$40 \rightarrow 48$	$1800 \rightarrow 36$	4.65	(Marquenie <i>et al.</i> 2002)
Monilinia fructigena	$39 \rightarrow 45$	$1302 \rightarrow 150$	4.17	
Monascus rubber ascospores	70	$2238 \rightarrow 4379$	0.99	(Efsthathios <i>et al.</i> 2002)
	80	$52 \rightarrow 126$		

4.5 SYNTHÈSE DU CHAPITRE

Dans ce chapitre, le principe de la destruction thermique des micro-organismes pathogènes a été présenté. La résistance à la chaleur de chaque micro-organisme est modélisée par deux paramètres : (a) le temps de réduction décimale à une température létale donnée, et (b) le paramètre de sensibilité à la variation de la température. Ces paramètres sont employés pour prédire le temps de désinfection pour une température de procédé et une population microbienne données. Des valeurs rapportées de la littérature montrent les différentes tendances d'inactivation des pathogènes. La partie finale de cette étude porte sur une comparaison entre quatre procédés (friture sous vide, séchage conductif avec agitation, séchage en fine couche sur un cylindre creux, et séchage solaire). Chaque procédé de séchage inclut divers mécanismes de transfert de chaleur et de masse dans le sécheur et dans les boues. Généralement, le séchage est basé sur l'exposition de la boue à une source de chaleur (directe / indirecte), assez longue pour atteindre une humidité d'environ 4% (base humide).

Les données de température pour chaque procédé sont nécessaires pour analyser la cinétique de destruction thermique pour chaque micro-organisme.

Le procédé de séchage par friture consiste à mettre en contact une phase solide humide divisée (la boue d'épuration) et une phase liquide non miscible à l'eau (une huile alimentaire usagée). Les conditions de friture ont été choisies afin de fonctionner sous vide, la température au centre du produit est mesurée pendant la friture en utilisant un réacteur double enveloppe lié à une pompe pour créer le vide (0.6 bar de pression, 95°C en température, 10 ml de boues/400 ml d'huiles). La température à l'intérieur du produit augmente jusqu'au point d'ébullition de l'eau, 80°C. Ensuite, la température présente une fluctuation autour du point d'ébullition. Après 20 min de friture, le produit atteint une humidité d'environ 10% (base humide) et sa température augmente de nouveau jusqu'à la température de l'huile dans le réacteur.

Pendant le procédé de séchage conductif avec agitation, la boue est maintenue en contact avec une paroi en acier, en utilisant un système d'agitation mécanique (palette, lames, ancre, ...). Des données types à l'échelle du laboratoire sont reprises des travaux de thèse de Ferrasse (2000). La température du produit augmente jusqu'à 100°C puis diminue vers des valeurs plus basses (100 – 80°C), provoquant un ralentissement du séchage et une diminution de l'échange thermique. Dès que l'humidité atteint la valeur de 2 (base sèche), la température augmente de nouveau. Une quantité de 2.2 kg de boues d'épuration est complètement séchée après environ 7 heures.

Le troisième procédé est basé sur cylindre tournant, creux, et chauffé de l'intérieur. L'alimentation de boues s'effectue avec une très fine couche (1 mm) sur la surface du cylindre. Une étude expérimentale effectuée sur les boues d'hydroxyde d'aluminium est présentée dans les travaux de thèse de Carrère-Gée (1999). La température de surface du tambour sur lequel la couche de boue est exposée, est relativement élevée (112 – 137°C). Le temps de séchage est considérablement court (10 – 60 s).

Le séchage solaire consiste en un ensemble de serre, permettant d'augmenter la température ambiante et d'évaporer l'eau interstitielle dans les boues par convection. Le procédé exige une circulation d'air pour transporter rapidement l'air humide hors de la zone de séchage, et créer une différence de pression partielle de la vapeur d'eau dans les boues et dans l'air ambiant (Luboschik 1999). La cinétique de séchage et le profil de la température des boues pour un système couvert sont reporté des travaux de Nezih *et al.*. Le temps de séchage est long, au bout de 55 jours les boues atteignent une humidité finale de 12% (base humide).

La cinétique de destruction microbienne est décrite par une équation de premier ordre (équation 4.1). La simulation est réalisée en se basant sur l'évolution de la température, obtenues expérimentalement dans le cas du procédé de friture et relevées de la littérature dans le cas du séchage conducteur avec agitation, du séchage sur un cylindre creux, et du séchage solaire. Le virus de l'hépatite A semble être un modèle beaucoup plus approprié pour étudier la cinétique de destruction des pathogènes, vue sa haute résistance à la chaleur par rapport aux autres micro-organismes.

Malgré la haute température dans le procédé conducteur, le virus survit pendant 20 min. En fait, ceci est dû à une faible pénétration thermique dans les boues quand celles-ci sont traitées en grande quantité. Le transfert de la chaleur est beaucoup plus rapide avec des boues exposées en très fine couche sur une surface chauffée à 112°C. La concentration est ainsi réduite en 10 s. Malgré le temps très long en séchage solaire (55 jours), la température reste basse dans la limite de 38°C. Le résultat de la simulation dans ces conditions montre que plusieurs microbes pathogènes peuvent survivre pendant de longues périodes. Ce procédé exige donc un traitement complémentaire pour réduire le nombre des pathogènes dans les boues séchées. Au début du procédé de friture la concentration de virus de l'hépatite A reste constante. Quand la température des boues atteint 75°C, la concentration commence à diminuer. Après environ 10 min de friture, la boue est totalement désinfectée.

Pendant le séchage par friture sous vide, l'ébullition a lieu à une température relativement faible par rapport aux procédés de séchage conventionnel (par conduction/convection). En revanche, le procédé de friture se présente comme une technique efficace pour l'hygiène de boues.

ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DES ÉMISSIONS ATMOSPHÉRIQUES LORS DE LA COMBUSTION DE BOUES FRITES

SOMMAIRE

5.1	INTRODUCTION	81
5.2	LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES	84
5.2.1	Structure	84
5.2.2	Origine des HAP	84
5.2.3	Quelques propriétés physico-chimiques	84
5.2.4	Distribution gaz-particules	85
5.2.5	Impact sanitaire des HAP	88
5.3	INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE COMBUSTION SUR LES ÉMISSIONS DE HAP	89
5.4	ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES ÉMISSIONS PARTICULAIRES DE HAP	92
5.4.1	Matériel et méthodes	92
5.4.2	Résultats	97
5.5	CONCLUSION DU CHAPITRE	98
	CONCLUSION	98

C e chapitre a pour objectif d'acquérir un protocole de combustion de la biomasse et un autre pour l'identification et la quantification analytique des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Le travail présente également une synthèse sur les différents paramètres de combustions qui influencent la formation de ces polluants, ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques et toxicologiques.

5.1 INTRODUCTION

La combustion de la biomasse industrielle est une solution fiable et particulièrement efficace dans la mesure où elle permet la réduction du volume du déchet, afin de faciliter sa manutention et son élimination. Le procédé est particulièrement efficace pour l'hygiène des matériaux pathologiquement souillés, et la désinfection des combustibles toxiques qui peuvent créer des incidences défavorables pour l'homme et l'environnement. La combustion fournit la possibilité de récupérer de l'énergie par l'utilisation d'une chaudière combinée, réduisant de ce fait la dépense énergétique globale.

Considérée à priori comme solution radicale, la combustion se heurte aux problèmes environnementaux, au renforcement des normes de pollution atmosphérique et particulièrement aux problèmes du devenir des émissions particulaires et gazeuses. Selon la directive 96/62/EC, les états membres de l'union européenne doivent établir des valeurs limites des émissions issues de l'incinération. D'autre part, la directive 2000/76/EC exige en particulier la limitation des effets de l'incinération et de la co-incinération des déchets sur l'environnement, et en particulier de la pollution due aux émissions dans l'air, le sol, les eaux de surfaces et les eaux souterraines ainsi que les risques qui en résultent pour la santé des personnes.

Les effluents de l'incinération peuvent être classés en deux groupes : organiques et inorganiques. Les cendres, le CO₂ et l'eau représentent les effluents inorganiques majeurs. D'autres effluents inorganiques, tels que les oxydes de soufre (SO_x), les oxydes d'azote (NO_x) et des métaux lourds, sont produits en faibles quantités mais présentent plus de risques du point de vue environnemental et sanitaire. Les effluents organiques regroupent les halogènes, les hydrocarbures chlorés (dioxines et furanes), les composés organiques volatils (COV) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

Les oxydes de soufre sont des composés contenant du soufre en plus ou moins grande proportion selon la composition initiale du combustible. Ces composés sont les responsables majeurs de l'acidité atmosphérique et de l'irritation respiratoire (Jolliet *et al.* 2003). Les oxydes d'azote sont émis lors de la combustion à haute température (Werther & Ogada 1999). Ils sont constitués de l'ensemble des espèces chimiques dans lesquelles l'azote est lié à au moins un atome d'oxygène, le monoxyde d'azote étant la forme la plus prédominante. Ces polluants ont des conséquences sur la santé humaine (effets respiratoires), et sur la qualité de l'écosystème (acidification, eutrophisation).

Parmi les composés organiques émis lors de la combustion, les hydrocarbures

chlorés sont formés lors des réactions thermiques mettant en jeu le carbone organique et le chlore (Liem & Van Zorge 1995). Ils sont fréquemment rencontrés dans deux classes regroupant 75 isomères de *polychlorodibenzo-p-dioxines* (PCDD) et 135 isomères de *polychlorodibenzo-furane* (PCDF). Les hydrocarbures volatils constituent aussi une fraction essentielle des composés organiques volatils, parmi lesquels le méthane, ayant comme impact le réchauffement climatique, et des effets respiratoires. Ces composés regroupent aussi les hydrocarbures non méthaniques (NMCOV). Ils regroupent également l'ensemble des hydrocarbures à l'exception du méthane, tels que les alcanes et les hydrocarbures aromatiques (*benzène, alkybenzène,...*). Leurs impact sur l'environnement et la santé s'exprime différemment selon les molécules. Ils sont considérés généralement comme des précurseurs pour la formation d'ozone, certains d'eux sont cancérigènes et provoquent des effets respiratoires (Jolliet *et al.* 2003).

Les HAP correspondent aux composés organiques formés d'au moins deux anneaux aromatiques et constitués de carbone et d'hydrogène (2004/107/EC 2004). Ils font partie des premiers composés à avoir été identifiés comme cancérigènes (Grimmer *et al.* 1991, Soontjens *et al.* 1997) et mutagènes (Chiang *et al.* 1992). Conformément à la directive 96/62/EC, la commission européenne a adopté la directive 2004/107/EC concernant les HAP dans l'air ambiant. Cette directive établit des valeurs cibles pour les concentrations du *Benzo(a)pyrène* (1 ng/m^3) utilisé comme traceur du risque cancérigène lié aux HAP. Cette famille fera donc l'objet de cette partie du travail portant sur la pollution liée à l'incinération de la biomasse industrielle.

Généralement, les HAP sont formés lors de la combustion incomplète ou lors des processus pyrolytiques à températures élevées (Yan *et al.* 2004, Mastral *et al.* 1996). Certaines réactions chimiques peuvent avoir comme conséquence la formation des HAP, telles que les réactions de cyclisation des groupements alkyles et les réactions de polymérisation suite à un processus de condensation (Mastral *et al.* 1996). En raison de leur ubiquité dans l'environnement, les HAP peuvent se trouver particulièrement dans les combustibles fossiles constitués d'hydrogène et de carbone, se concentrer également dans les biomasses industrielles telles que les boues des stations d'épuration (Quan-Ying *et al.* 2007, Jiayin *et al.* 2007).

Différents auteurs ont cherché à établir des plans de mesures dans des conditions de combustion distinctes pour différents combustibles, tels que la biomasse forestière et agricole (Bryan *et al.* 1996), le bois (Khalifi *et al.* 2000), le charbon (Yan *et al.* 2004, Mastral *et al.* 1996; 1999b;a), les déchets ménagers solides (Chiang *et al.* 1992, Dezhi *et al.* 2009), les boues huileuses (Chun-Teh *et al.* 1995), les boues des stations

d'épuration (Mininni *et al.* 2004), les déchets plastiques, en particulier le polyéthylène (Chun-Teh *et al.* 1995) et les plastiques acryliques à base de polymères (Vinit & Satnam 2009, Singh & Vinit 2007).

5.2 LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES

5.2.1 Structure

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des molécules formées de plusieurs noyaux benzéniques condensés, contenant uniquement des atomes de carbone et d'hydrogène. Il existe également des analogues soufrés, oxygénés, nitrés des HAP, qui ne sont pas, au sens strict, compris sous le terme HAP. Certains HAP sont plus étudiés en raison de leur impact sanitaire : 16 d'entre eux sont classés polluants prioritaires par l'US EPA (Environmental Protection Agency) (tableau 5.1). Notre étude est ciblée sur ces 16 molécules.

5.2.2 Origine des HAP












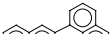

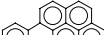


Les HAP émis dans l'atmosphère sont d'origine naturelle ou anthropique. Ils se forment essentiellement au cours des processus de pyrolyse et de pyrosynthèse lors de la combustion incomplète de matières organiques comme l'incinération des déchets, la combustion du bois, du charbon, le fonctionnement des moteurs à essence ou des moteurs diesels. La nature et l'abondance des HAP formés dépendent du combustible de base, du mode et de la température de combustion et de la proportion d'oxygène (Marr *et al.* 1999, Ledesma *et al.* 2000, Mastral & Callén 2000).

5.2.3 Quelques propriétés physico-chimiques

La connaissance des propriétés physico-chimiques se révèle très utile pour évaluer l'impact potentiel des composés dans l'environnement. Elle permet notamment de mieux prévoir leur répartition, ainsi que leur comportement dans les différents compartiments de l'environnement (eau, sol, sédiments, atmosphère, végétaux, êtres vivants). Les principaux paramètres couramment utilisés sont (Tableau 5.2) :

- la pression de vapeur saturante ($P^{\circ}L$), qui reflète la volatilité et donc la capacité d'un composé à rester en phase gazeuse ou à se volatiliser ;
- la constante de Henry (H), qui est caractéristique de l'équilibre entre les phases gazeuse et aqueuse ;
- le coefficient de partage octanol-eau (k_{ow}) et la solubilité dans l'eau, qui reflètent respectivement l'affinité d'un composé pour la matière organique et les phases aqueuses. Ces indices permettent notamment de prévoir leur bioaccumulation.

TABLE 5.1 – Liste des 16 HAP étudiés

	Abréviation	Formule semi développée	Formule brute
<i>Naphtalène</i>	<i>NAP</i>		$C_{10}H_8$
<i>Acenaphthylène</i>	<i>ACY</i>		$C_{12}H_8$
<i>Acenaphthène</i>	<i>ACE</i>		$C_{12}H_{10}$
<i>Fluorène</i>	<i>FLR</i>		$C_{12}H_{10}$
<i>Phénanthrène</i>	<i>PHE</i>		$C_{14}H_{10}$
<i>Anthracène</i>	<i>ANT</i>		$C_{14}H_{10}$
<i>Fluoranthène</i>	<i>FTN</i>		$C_{16}H_{10}$
<i>Pyrène</i>	<i>PYR</i>		$C_{16}H_{10}$
<i>Benzo(a)anthracène</i>	<i>B a A</i>		$C_{18}H_{12}$
<i>Chrysène</i>	<i>CHR</i>		$C_{18}H_{12}$
<i>Benzo(b)fluoranthène</i>	<i>B b F</i>		$C_{20}H_{12}$
<i>Benzo(k)fluoranthène</i>	<i>B k F</i>		$C_{20}H_{12}$
<i>Benzo(a)pyrène</i>	<i>B a P</i>		$C_{20}H_{12}$
<i>Indeno(1,2,3,c,d)pyrène</i>	<i>IND</i>		$C_{22}H_{12}$
<i>Dibenzo(a,h)anthracène</i>	<i>D ah A</i>		$C_{22}H_{14}$
<i>Benzo(g,h,i)pérylène</i>	<i>B ghi P</i>		$C_{22}H_{12}$

5.2.4 Distribution gaz-particules

En raison de leur faible pression de vapeur saturante, les HAP dans l'atmosphère sont partagés entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Ainsi, les composés les plus légers se trouvent principalement sous forme gazeuse, alors que les composés

TABLE 5.2 – Propriétés physico-chimiques à 20°C des 16 HAP classés par l'EPA

	Masse molaire ⁽¹⁾ (g/mol)	Solubilité dans l'eau ⁽¹⁾ (mg/l)	Pression de vapeur ⁽¹⁾ P°L (Pa)	Coefficient de partage octanol-eau ⁽¹⁾ log(<i>k</i> _{ow})	Constante de Henry ⁽²⁾ <i>H</i> (Pa × m ³ × mol ⁻¹)
NAP	128.2	31	36.8	3.37	43.01
ACY	152.2	16.1	4.14	4	8.4
ACE	154.2	3.8	1.52	3.92	12.17
FLR	166.2	1.9	0.715	4.18	7.87
PHE	178.2	1.1	0.113	4.57	3.61
ANT	178.2	0.045	0.078	4.54	3.96
FTN	202.3	0.26	8.72 10 ⁻³	5.22	
PYR	202.3	0.132	0.012	5.18	0.92
B a A	228.2	0.011	6.06 10 ⁻⁴	5.91	0.58
CHR	228.2	0.002	8.4 10 ⁻⁷	5.6	5.86
B b F	252.3	0.0015	6.7 10 ⁻⁵	5.8	
B k F	252.3	0.0008	4.12 10 ⁻⁶	6	0.016
B a P	252.3	0.0038	2.13 10 ⁻⁵	6.04	0.046
IND	276.3	0.00026	1.3 10 ⁻⁸	6.6	
D ah A	278.3	0.0006	9.16 10 ⁻⁸	6.75	1.7 10 ⁻⁴
B ghi P	276.3	0.062	2.25 10 ⁻⁵	6.5	7.5 10 ⁻²

⁽¹⁾(Mackay *et al.* 1992), ⁽²⁾(Dabestani & Ivanov 1999)

possédant 5 (et plus) noyaux aromatiques sont essentiellement présents en phase particulaire. La figure 5.1 illustre ce partage entre les phases gazeuse et particulaire pour quelques HAP mesurés dans l'atmosphère de Chicago (Odabasi *et al.* 1999). Notons que cette figure ne reflète absolument pas les niveaux de concentrations atmosphériques en phases gazeuse et particulaire pour ces différents HAP, mais seulement la présence relative de ces composés dans les deux phases considérées. Des études en chambre de simulation ont montré que le partage des HAP entre la phase gazeuse et la phase particulaire dépend non seulement de la pression de vapeur saturante des molécules, mais également de la température qui influence cet équilibre, de l'humidité relative et de la concentration en particules dans l'air (Calvert *et al.* 2002). Généralement, le terme de coefficient de partition k_p est le paramètre qui est utilisé pour étudier la répartition des HAP atmosphériques entre les phases gazeuse et particulaire à l'équilibre, résultant des processus d'adsorption et d'absorption. Il est défini par la relation 5.1.

$$k_p = \frac{C_p}{TSP \times C_g} \quad (5.1)$$

Où k_p est exprimé en $m^3 \times \mu g^{-1}$, C_p et C_g sont respectivement les concentrations de HAP dans la phase particulaire et dans la phase gazeuse ($ng \times m^{-3}$), et TSP est la concentration particulaire ($\mu g \times m^{-3}$).

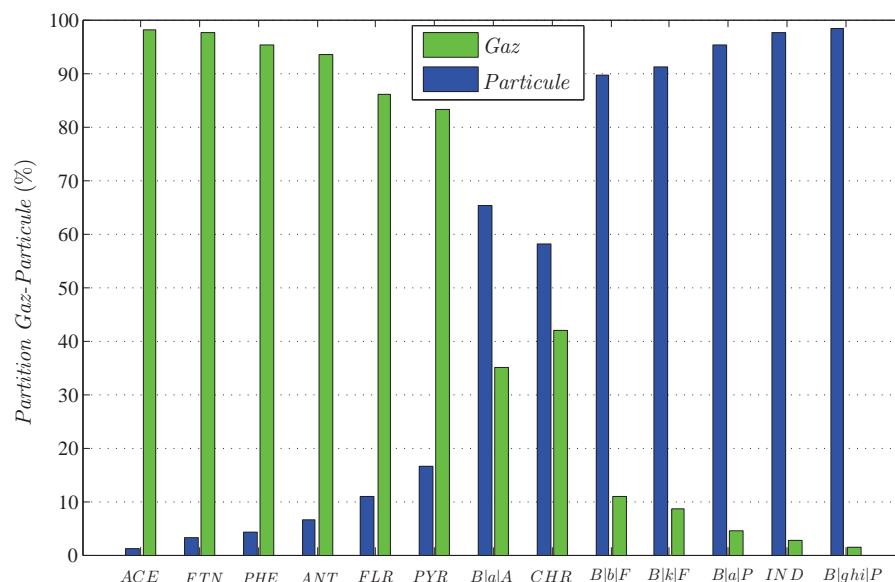


FIGURE 5.1 – Partage des HAP entre la phase gazeuse et la phase particulaire dans l’atmosphère de Chicago, d’après [Odabasi et al. \(1999\)](#)

De nombreux modèles théoriques sont proposés pour évaluer la répartition des composés semi-volatils entre les phases gazeuse et particulaire. Ils proviennent des équations modélisant les phénomènes d’interaction gaz-surface développés par Langmuir. k_p peut être relié à la pression de vapeur (p) ou à la température absolue (T) à partir des relations (5.2) et (5.3).

$$\log(k_p) = m \times \log(p) + c \quad (5.2)$$

$$\log(k_p) = \frac{-A}{T} + B \quad (5.3)$$

A , B , m et c sont des constantes qui ont été déterminées par certains auteurs (Tableau 5.3 et 5.4). Notant que [Wei & Wu \(1997\)](#) n’ont pas obtenu de corrélations satisfaisantes entre les concentrations en HAP et la température de combustion (500 – 800°C) pour la combustion de boues d’épuration.

TABLE 5.3 – Constantes m et c de l'équation 5.2

	Yingjun <i>et al.</i> (2004)	Bryan <i>et al.</i> (1996)
m	$-0.8541^{(1)}$	$-0.94^{(2)}$
c	$-4.2648^{(1)}$	$-10.5^{(2)}$

⁽¹⁾Déterminé pour : FLR, PHE, ANT, FTN, PYR, B[a]A, et CHR⁽²⁾Déterminé pour les 16 HAP listés dans le tableau 5.1TABLE 5.4 – Constantes A et B de l'équation 5.3 (Yamasaki *et al.* 1982)

	A	B
Phénanthrène, Anthracène	4117	21.45
Fluoranthène	4421	21.52
Pyrène	4554	21.49
Chrysène, Benzo(a)anthracène	5826	24.89
Benzo(a)pyrène	4864	19.99

5.2.5 Impact sanitaire des HAP

La toxicité des HAP peut être aiguë, faible ou modérée selon le composé considéré. Cependant, les risques toxiques associés aux HAP sont généralement liés à une exposition chronique, puisque les concentrations atmosphériques sont modérées. Les risques les plus importants sont leurs effets mutagènes (White 2002) et cancérigènes (Denissenko *et al.* 1996).

Il est important de noter que les propriétés cancérigènes des HAP dépendent essentiellement de la structure du composé considéré. Plusieurs facteurs favorisent le caractère cancérigène : le nombre de cycles (ce sont les HAP à 4 noyaux aromatiques ou plus qui sont généralement cancérigènes), l'arrangement stérique de la molécule (les molécules planes sont moins toxiques). De plus, pour être cancérigène, le HAP doit posséder une région «baie» et être dissymétrique (Dabestani & Ivanov 1999) (figure 5.2). Afin de prendre en compte ces différences, un facteur d'équivalence toxique (FET) a été défini pour chaque HAP (Tableau 5.5). Il exprime la toxicité relative de chaque composé par rapport au benzo(a)pyrène (HAP le mieux connu et l'un des plus toxiques) auquel une valeur de référence de 1 a été donnée. Cette approche, proposée par plusieurs auteurs et organismes (EPA 1984, Nisbet & Lagoy 1992, INERIS 2000), permet de pondérer les teneurs en HAP d'un mélange $[HAP]_i$ pour évaluer sa teneur en Equivalent Toxique ($[HAP]_{TEQ}$) à partir de la relation 5.4.

$$[HAP]_{TEQ} = \sum_i [HAP]_i \times FET_i \quad (5.4)$$

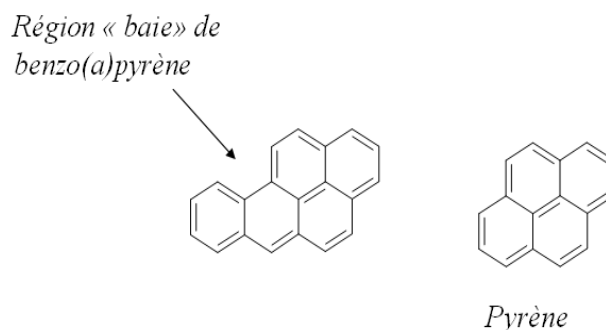


FIGURE 5.2 – Structure chimique du benzo(a)pyrène (cancérigène) et du pyrène (non cancérigène)

TABLE 5.5 – Valeurs de facteur équivalent toxique proposées par différents organismes/auteurs

HAP	EPA (1984)	Nisbet & Lagoy (1992)	INERIS (2000)
Naphtalène	0	0.001	0.001
Acénaphtylène	0	0.001	0.001
Acénaphène	0	0.001	0.001
Fluorène	0	0.001	0.001
Phénanthrène	0	0.001	0.001
Anthracène	0	0.01	0.01
Fluoranthène	0	0.001	0.001
Pyrène	0	0.001	0.001
Benzo(a)anthracène	1	0.1	0.1
Chrysène	1	0.01	0.01
Benzo(b)fluoranthène	1	0.1	0.1
Benzo(k)fluoranthène	1	0.1	0.1
Benzo(a)pyrène	1	1	1
Indeno(1,2,3,c,d)pyrène	1	0.1	0.1
Dibenzo(a,h)anthracène	1	5	1
Benzo(g,h,i)pérylène	0	0.01	0.01

5.3 INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE COMBUSTION SUR LES ÉMISSIONS DE HAP

De nombreux paramètres ont un impact qualitatif et quantitatif sur les émissions de HAP, notamment la nature du combustible, la température de combustion, la nature et le débit de l'atmosphère au voisinage du combustible.

L'impact de la température a été mis en évidence par de nombreux auteurs.

L'évolution des émissions en fonction de ce paramètre présente généralement une valeur maximale entre 800°C et 1000°C (bois, [Khalfi et al. \(2000\)](#); déchets acryliques, [Singh & Vinit \(2007\)](#)) (figure 5.3). Notons que [Wei & Wu \(1997\)](#) ont observé une diminution des émissions entre 500 et 800°C dans le cas de l'incinération de boues des stations d'épuration par combustion en lit fluidisé.

Une augmentation de la concentration en oxygène dans l'air de combustion conduit, dans le cas de boues de stations d'épuration, à une augmentation des émissions en HAP pour des températures comprises entre 500°C et 800°C ([Wei & Wu 1997](#)). Dans le cas de la combustion de charbon, un excès d'oxygène conduit à une

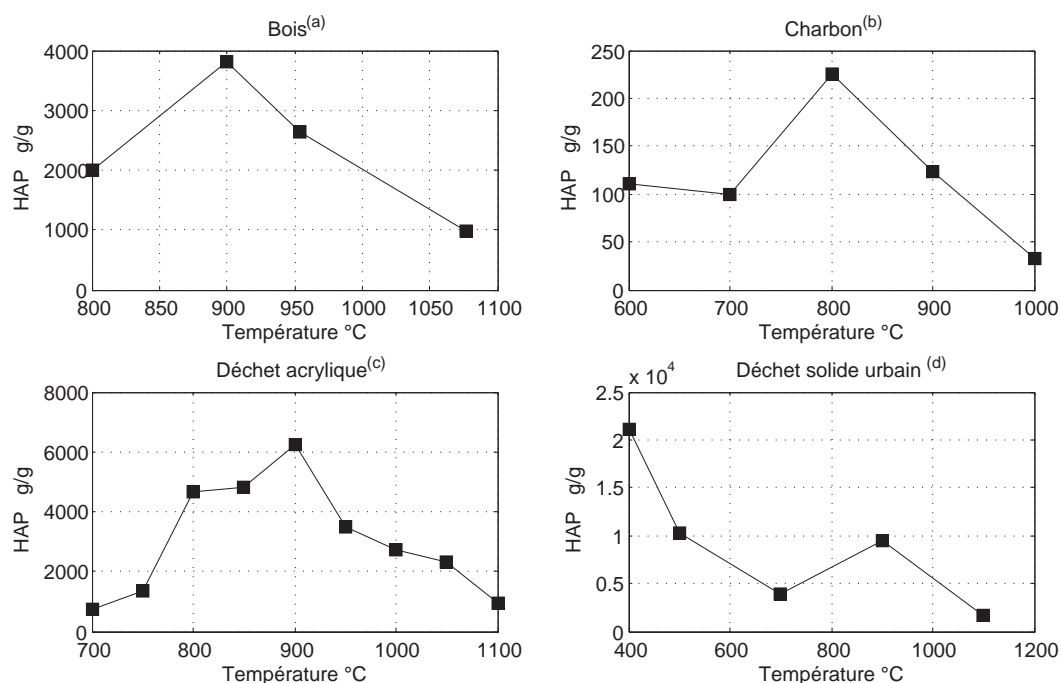


FIGURE 5.3 – Effet de la température sur les émissions des HAP ^(a)[Khalfi et al. \(2000\)](#), ^(b)[Yan et al. \(2004\)](#), ^(c)[Singh & Vinit \(2007\)](#), ^(d)[Chiang et al. \(1992\)](#)

diminution d'émissions de HAP particuliers alors que les émissions gazeuses sont minimales pour un excès d'oxygène de 20% ([Mastral et al. 1999b](#)). Le débit d'air traversant le four de combustion a également un impact important. Travailler avec un faible débit pour des températures de 700-800°C et à débits plus importants pour des températures de 900-1000°C contribue à diminuer les émissions de HAP ([Mastral et al. 1999a](#), [Vinit & Satnam 2009](#)).

L'adjonction de certaines substances chimiques au combustible permet de modifier l'équilibre thermique de la combustion et a par conséquent un impact sur les émissions. L'oxyde de calcium et le carbonate de calcium généralement utilisés pour le processus de désulfuration en incinération conduisent à une augmentation des émissions de HAP (Xiaofang 2008), tout comme la présence d'éléments métalliques *via* des réactions catalytiques (Yan *et al.* 2004, Mininni *et al.* 2004).

En revanche, l'utilisation de Cl_2 conduit à un résultat inverse au détriment des émissions de composés aromatiques chlorés (Yan *et al.* 2004).

La nature du combustible influence directement sur la composition des émissions atmosphériques (tableau 5.6).

TABLE 5.6 – Composition des émissions de HAP dans la combustion de biomasses

	Pailles d'orge ⁽¹⁾	Tiges de maïs ⁽¹⁾	Bois forestier ⁽¹⁾	Boues huileuses ⁽²⁾	Déchets du bois ⁽³⁾	Déchets acryliques ⁽⁴⁾
	32 – 87°C [‡]	32 – 87°C [‡]	32 – 87°C [‡]	850°C [#]	800°C [#]	850°C [#]
NAP	181	33	24	138	519.0	131
ACY	102	30	4	126	296.0	1813
ACE	110	41	ND	100	ND	287
FLR	9	0.4	ND	238	ND	130
PHE	206	30	68	120	235.0	293
ANT	40	10	14	165	71	443
FTN	198	80	171	92	434	215
PYR	382	80	142	187	209	325
B a A	142	26	19	115	35	278
CHR	181	37	18	184	30	278
B b F	307	555	ND	159	ND	101
B k F	77	339	3	35	ND	101
B a P	99	1137	2	25	52	411
IND	ND	22	ND	46	ND	ND
B ah A	34	23	ND	23	85	ND
B ghi P	38	383	ND	58	36	ND
Total						
µg/g	2106	2827	464	1812	2002	4805

⁽¹⁾Bryan *et al.* (1996), ⁽²⁾Chun-Teh *et al.* (1995), ⁽³⁾Khalfi *et al.* (2000), ⁽⁴⁾Singh & Vinit (2007)

ND : non détecté

: Température de combustion

‡ : Température d'échantillonnage

5.4 ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES ÉMISSIONS PARTICULAIRES DE HAP

5.4.1 Matériel et méthodes

Réactifs

Le solvant utilisé pour l'ensemble de la procédure analytique est le *dichlorométhane* (> 99.8% CPG, Fluka).

Des étalons certifiés ont également été utilisés :

- mélange M – 610 (Accustandard, New Haven, CT, USA) contenant $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ de chacun des 16 HAP (listés dans le tableau 5.1) dans un mélange *méthanol : dichlorométhane* (1 : 1 ; V : V) ;
- *anthracène d10* (> 98% D, Supelco) ;
- *fluoranthène d10* (> 98% D, Supelco) ;
- *benzo(a)pyrène d12* (> 98% D, Supelco).

Différents combustibles utilisés - Caractérisation

Plusieurs biomasses d'origines forestière, industrielle et fossile ont été étudiées parallèlement aux boues frites : boues sèches, huiles usagées, bois et schiste bitumineux. Les boues utilisées dans les expériences sont des boues organiques issues de la fabrication de papiers. Les boues frites ont été séchées par le procédé de friture en utilisant des huiles alimentaires usagées à 110°C pendant 10 *min*, puis séchées dans une étuve à 105°C pendant 24 *h*. Les boues sèches ont été obtenues par séchage des boues papetières dans une étuve à 105°C pendant 24 *h*. Le schiste bitumineux est constitué de grains de sable et de calcaire, et contient du pétrole brut. Deux types de bois sont utilisés : sciure de hêtre et écorces de chêne.

Ces différents combustibles ont été caractérisés par leur teneur en cendre, leur composition élémentaire, et leur pouvoir calorifique.

La teneur en cendre de chaque produit a été déterminée par analyse immédiate après oxydation d'un gramme de combustible à 850°C (NF-M-03-003 1994). La composition en C, H, N, S, ainsi que le pouvoir calorifique inférieur (PCI) de chaque produit ont été déterminés par analyse ultime (NA 2100 Protein, CE Instrument, Italy). La teneur en oxygène est calculée comme étant le complément à 100 de la somme en C, H, N, S et cendres (tableau 5.7).

TABLE 5.7 – Analyse ultime, taux de cendre et pouvoir calorifique des combustibles utilisés

	Boues sèches	Boues frites	Huiles usagées	Schiste	Chêne	Hêtre
N*	1.8 ± 0.5	0.7 ± 0.3	0.2 ± 0.2	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.1
C*	18.7 ± 2.9	51.4 ± 0.5	77.4 ± 0.4	15.7 ± 1.4	45.8 ± 0.2	44.6 ± 0.2
H*	1.7 ± 0.2	6.5 ± 0.6	12.3 ± 0.3	1.6 ± 0.1	5.9 ± 0.1	5.8 ± 0.2
S*	≤ .01	≤ .01	≤ .01	1.9 ± 0.5	≤ .01	≤ .01
O*	22.9 ± 2.6	15.9 ± 0.7	10.2 ± 0.7	19.5 ± 1.5	46.2 ± 0.2	48 ± 0.5
Cendres*	54.8 ± 0.1	25.6 ± 1.5	0.6 ± 0.6	62.7 ± 0.1	1.7 ± 0.6	1.2 ± 0.4
PCS**	8.1 ± 0.1	27.0 ± 0.7	41.2 ± 0.1	7.9 ± 0.7	24.3 ± 0.1	23.6 ± 0.4
PCI**	7.7 ± 0.1	25.6 ± 0.6	37.7 ± 0.1	7.6 ± 0.6	22.9 ± 0.1	22.4 ± 0.3

*% massique sur base sèche ** $\frac{MJ}{kg}$ sur base sèche

Pouvoir calorifique supérieur : $PCS = PCI + \frac{18}{2} \times H \times \Delta H_v$

H : teneur en hydrogène, ΔH_v : chaleur latente de vaporisation d'eau

Montage expérimental et protocole de combustion

Les essais de combustion sont réalisés dans un réacteur tubulaire (Yan *et al.* 2004, Khalfi *et al.* 2000). Le four (figure 5.4) comporte un foyer cylindrique en quartz (4.5 cm de diamètre, 66 cm de longueur), chauffé par des résistances électriques logées dans un réfractaire fibreux. Un tube coulissant est connecté sur l'entrée du four, il permet d'introduire en batch les échantillons de combustible par le biais d'une nacelle en céramique liée au tube. L'air de combustion est prélevé dans une bouteille d'air synthétique et circule en permanence dans le foyer du four en surpression par rapport à la pression atmosphérique. Le débit total de l'air de combustion est de 0.6 L/min. Le chauffage se fait à une température de 850°C et sous balayage constant d'air de façon à évacuer en permanence les produits de dégradation. Pendant le fonctionnement, le four comporte une zone chaude isotherme sur une longueur de 15 à 20 cm. Le temps de séjour des gaz de combustion dans la zone chaude est supérieur à 2 s. Il s'agit du temps minimum requis par la directive 89/369/EEC et pendant lequel les gaz en provenance de la combustion sont portés à une température d'au moins 850°C en présence d'au moins 6% d'oxygène.

Des échantillons de 1 g de combustible (NF-M-03-003 1994) sont placés dans un creuset céramique à fond plat ; l'ensemble est introduit rapidement dans le four par le biais du tube coulissant. La température au voisinage de l'échantillon est mesurée par un thermocouple de type K. La température atteinte est la température consigne $\pm 5^\circ\text{C}$.

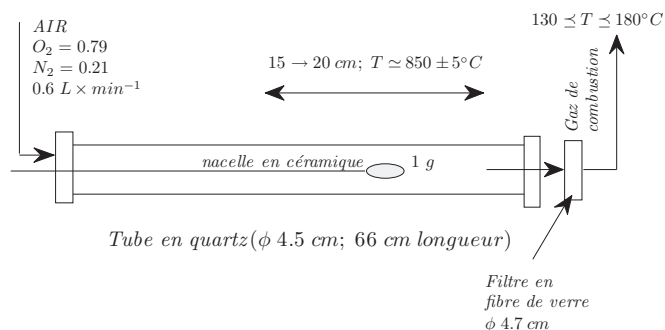


FIGURE 5.4 – Four de combustion

Le temps qui s'écoule entre l'introduction de l'échantillon et l'auto-inflammation est de quelques secondes.

Afin de minimiser toute contamination extérieure, l'ensemble du matériel est soigneusement nettoyé. La verrerie (boîte de Pétri, éprouvette, tube en quartz, etc. . .), les pinces et la nacelle de combustion sont lavées à l'éther (afin d'éliminer toutes traces d'hydrocarbures), puis avec un savon spécial basique (labwash), rincées à l'eau, puis l'eau déminéralisée, à l'acétone et au *dichlorométhane*. Les filtres en fibre de quartz sont chauffés à 500°C dans un four pendant une nuit pour éliminer les composés organiques. Ils sont placés dans des creusets propres (chauffés à 500°C pendant une heure). Les filtres conditionnés sont conservés dans une boîte de Pétri en Pyrex enveloppée dans du papier d'aluminium et stockés dans un dessiccateur.

Échantillonnage/analyse des HAP en phase particulière

- Dispositif d'échantillonnage et de traitement de l'échantillon

Les émissions particulières sont récupérées par un filtre en fibre de quartz (Schleicher & Schuell) (47 mm) installé dans une cassette porte-filtre en acier de diamètre 47 mm. La température des fumées au niveau du filtre varie entre 130 et 180°C.

Les composés présents sur les filtres sont récupérés au moyen d'une extraction par ultrason dans 30 mL de *dichlorométhane* (1 h à température ambiante) puis filtrés au moyen de filtres Millex en PTFE (0.20 µm). 10 mL de l'extrait sont concentrés sous flux d'azote à 1 mL (sauf pour les extraits de combustion d'huiles usagées et les extraits de boues frites qui sont étudiées sans cette étape) (figure 5.5).

– Dispositif analytique

Les composés sont extraits par solvant puis analysés par chromatographie en phase gazeuse (Agilent 6890 Serie GC System) couplée à un spectromètre de masse (Agilent 5973 Network Mass selective detector). Le mode SCAN est utilisé pour l'identification des différentes molécules, le mode SIM pour la quantification des HAP.

L'ensemble des conditions analytiques est répertorié dans le tableau 5.8 et dans le tableau 5.9.

– Caractéristiques analytiques

Les composés ont tout d'abord été identifiés en mode SCAN à partir de la bibliothèque de spectres WILEY275. L'étude du mélange commercial M-610 a permis de confirmer l'identification de chacune des molécules. Un étalonnage quantitatif a ensuite été réalisé en mode SIM au moyen de la méthode d'étalonnage interne à partir de solutions étalons titrant entre 0 et 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ de chacun des HAP.

Une solution d'*anthracène d10* et de *benzo(a)pyrène d12* est préparée à la concentration de 300 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Cette solution deutérée est d'une part introduite dans les solutions étalons contenant les 16 HAP, et d'autre part, déposée sur le filtre après combustion. Ces étalons deutérés servent d'étalons d'extraction.

Le premier sera pris comme référence pour la fraction HAP légère (*naphtalène* à *pyrène*) et le second pour la fraction HAP lourde (*chrysène* à *Indeno(1,2,3,c,d)pyrène*). La limite entre les deux fractions a été fixée à partir du coefficient de partition octanol/eau (k_{ow}). Une solution de *fluoranthène d10* est préparée à la concentration de 300 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Elle est introduite dans les solutions étalons ainsi que dans l'extrait obtenu par extraction. Il s'agit de l'étalon interne.

Le domaine de linéarité du détecteur a été établi pour l'ensemble des composés dans la gamme de concentration [0 – 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$]. Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) varient respectivement entre [0.09 – 0.25 ng] et [0.3 – 0.7 ng] (tableau 5.9). Les limites de détection correspondent à la quantité minimale détectable d'un soluté donné pour des conditions analytiques données. Elles ont été estimées comme étant égales à trois fois la hauteur du bruit de fond. Les limites de quantification quant à elles correspondent à la quantité minimale quantifiable. Elles sont égales à dix fois la hauteur du bruit de fond (Tranchant 1995).

A partir des valeurs citées dans le tableau 1.8. et des conditions opératoires, les limites de quantification des taux d'émission sont comprises entre 0.6 et 1.4 $\mu\text{g}/\text{g}$ pour tous les combustibles sauf pour les boues frites et les huiles usagées (1.8 – 4.2 $\mu\text{g}/\text{g}$).

L'analyse de filtres conditionnés et stockés dans les mêmes conditions que ceux

ayant été utilisés pour l'échantillonnage ainsi que l'analyse de filtres utilisés lors de combustion (sans combustible, nacelle vide) n'ont pas révélé la présence de HAP à des teneurs supérieures aux limites de quantification.

TABLE 5.8 – Conditions opératoires relatives à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse

Chromatographe en phase gazeuse (Agilent 6890 GC)	
Colonne	DB5 MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
Programmation de température	100°C (5 min) 20°C/min 180°C (3min) 15°C/min 260°C (5min) 100°C/min 300°C (10min)
Gaz vecteur	Hélium ; débit : 1.4 mL/min
Injecteur split/splitless	splitless : 1 min ; débit de split : 30 mL/min
Température injecteur	300°C
Volume injecté	0.5 μL
Température de l'interface CPG-SM	300°C
Spectromètre de masse (Agilent 5973 Network)	
Ionisation par impact électronique	70 eV
Délai de solvant	5 min
Analyseur	Quadripôle
Acquisition	Mode SCAN (entre 34 et 350 Da) ou en mode SIM
Bibliothèque	WILEY275

TABLE 5.9 – Temps de rétention, masses des fragments spécifiques utilisés lors l'acquisition de données en mode SIM, Limites de détection et limites de quantification

HAP	Temps de rétention (min)	Ion de quantification	Ion de confirmation	LD ⁽¹⁾ (ng)	LQ ⁽²⁾ (ng)
Naphtalène	6.7	128	126	0.09	0.3
Acénaphthylène	10.1	152	150	0.09	0.3
Acénaphène	10.4	154	151	0.09	0.3
Fluorène	11.7	166	165	0.09	0.3
Phénanthrène	14.4	178	176	0.09	0.3
Anthracène	14.6	178	176	0.1	0.3
Anthracène d10	14.6	188	186	0.1	0.3
Fluoranthène	17.2	202	200	0.12	0.4
Fluoranthène d10	17.2	212	210	0.12	0.4
Pyrène	17.7	202	200	0.12	0.4
Benzo(a)anthracène	21.1	228	226	0.14	0.5
Chrysène	21.2	228	226	0.14	0.5
Benzo(b)fluoranthène	25.3	252	250	0.16	0.5
Benzo(k)fluoranthène	25.4	252	250	0.16	0.5
Benzo(a)pyrène	26.3	252	250	0.18	0.6
Benzo(a)pyrène d10	26.3	264	262	0.18	0.6
Indeno(1,2,3,c,d)pyrène	30.3	278	279	0.25	0.7
Benzo(g,h,i)perylène	31.3	276	277	0.25	0.7

⁽¹⁾ Limite de détection, ⁽²⁾ Limite de quantification

Expression des résultats

Le taux d'émission τ_{HAP} exprime la masse de HAP collectés sur le filtre par la masse de combustible responsable de l'émission. Il est calculé à partir de la relation 5.5.

$$\tau_{HAP} = [HAP]_f \times \frac{m_c \times m_i}{\rho \times m_p} \quad (5.5)$$

Avec $m_i(g)$ masse de *dichlorométhane* utilisé pour l'extraction par ultrason (figure 5.5), $m_p(g)$ masse de l'extrait prélevé pour concentration, $m_c(g)$ masse d'extrait obtenue après concentration, $\rho(g \text{ mol}^{-1})$ masse volumique du *dichlorométhane*, et $[HAP]_f(\mu g \text{ ml}^{-1})$ concentration de l'extrait final obtenue par analyse chromatographique.

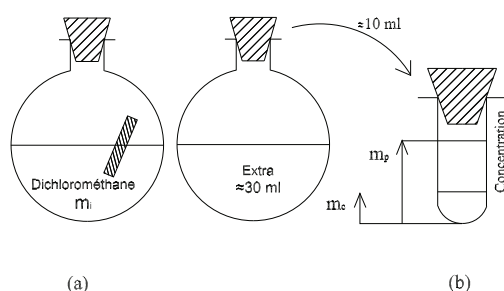


FIGURE 5.5 – (a) Extraction, (b) Concentration

5.4.2 Résultats

Les émissions totales en HAP varient selon la nature du combustible avec des taux d'émission compris entre 123 et 45455 $\mu g/g$ (tableau 5.10) respectivement pour les boues sèches et pour les huiles usagées. Les émissions des boues frites sont d'environ 5000 $\mu g/g$ soit environ dix fois plus importantes que celles associées aux deux types de bois et au schiste.

Concernant la nature des HAP émis, elle varie également en fonction du combustible. Les HAP responsables d'au moins 10% des émissions totales sont (figure 5.6) :

- boues frites : NAP, PHE, FTN
- huiles usagées : NAP, PHE
- chêne : NAP, PHE, ANT

- hêtre : FLR, PHE, ANT, PYR
- schiste : PHE, ANT, FTN, PYR
- boues sèches : ANT, FTN, PYR

L'*indeno(1,2,3,c,d)pyrène* et le *dibenzo(a,h)anthracène* sont les molécules émises en plus faible quantité.

Notons que la présence importante de *naphtalène* et de HAP légers dans la phase particulaire résulte de phénomènes d'adsorption/absorption, ces molécules étant plus abondantes dans la phase gazeuse.

Les émissions de HAP sont directement liées à la teneur en carbone du combustible (figure 5.7).

La toxicité des phases particulaires évaluée à partir des FET préconisés par Nisbet & Lagoy (1992), est essentiellement due à la présence du *benzo(a)pyrène* et du *indeno(1,2,3,c,d)pyrène* pour tous les combustibles sauf le schiste pour lequel les principales contributions sont dues au *benzo(a)pyrène* et *benzo(b)fluoranthène*.

Bien que les émissions de HAP légers soient importantes, leur contribution à la toxicité est négligeable (tableau 5.11).

Les émissions de HAP peuvent également être rapportées à la masse de combustible *dé-cendrée* ou au pouvoir calorifique (tableau 5.10). Quelle que soit l'unité, les huiles usagées et les boues frites constituent les combustibles conduisant aux valeurs les plus élevées. En revanche, les proportions relatives varient pour les autres combustibles.

5.5 CONCLUSION DU CHAPITRE

L'objectif de ce travail était d'étudier les émissions particulaires de HAP lors de la combustion de différents types de biomasse : huiles usagées, boues frites, boues sèches, bois de chêne et de hêtre, et schiste. Ce travail propose un protocole expérimental permettant la combustion, l'échantillonnage de la phase particulaire, l'identification et la quantification des 16 molécules de HAP classées prioritaires par l'EPA.

La nature et la quantité de HAP émis varient en fonction du combustible étudié. Ainsi, les taux d'émission varient d'un rapport supérieur à 350 entre les boues sèches ($\sim 123 \mu\text{g/g}$) et les huiles usagées ($\sim 45455 \mu\text{g/g}$). Les boues frites ont un taux d'émission intermédiaire d'environ $5000 \mu\text{g/g}$. De manière générale, les HAP qui contribuent le plus fortement aux émissions sont le *naphtalène*, le *phénanthrène*, le *fluoranthène*, l'*anthracène* et le *pyrène*. Quelle que soit l'unité utilisée pour exprimer

l'émission de HAP ($\mu\text{g/g}$, $\mu\text{g/PCI}$, $\mu\text{g}_{\text{équivalent toxique}}/\text{g}$), les boues frites présentent des émissions inférieures à celles des huiles usagées et supérieures à celles des autres combustibles. Toutefois, en fonction des unités choisies, les rapports entre les émissions des différents combustibles peuvent être différents. La toxicité des phases particulaires est essentiellement due à la présence de benzo(a)pyrène et de benzo(b)fluoranthène.

Les résultats caractérisant les HAP particulaires seront utiles pour la réalisation d'une analyse de cycle de vie du procédé et seront intégrés dans la partie Inventaire. Ils mériteraient d'être complétés par une étude des émissions gazeuses. Les conditions de combustion (température, excès d'air, turbulence) ayant un impact direct sur les émissions qualitatives et quantitatives, il serait nécessaire de compléter ce travail par des expériences contrôlant la turbulence dans le réacteur de combustion dans le but d'optimiser le mélange oxygène/gaz de combustion en utilisant par exemple un réacteur à lit fluidisé.

TABLE 5.10 – Spécification des HAP dans les émissions particulières de frites, boues sèches, huiles alimentaires usagées, schiste, bois de chêne, et bois de hêtre

HAP	Huiles usagées	Boues frites	Boues sèches	Chêne	Hêtre	Schiste
HAP	$n = 5$	$n = 8$	$n = 5$	$n = 5$	$n = 5$	$n = 5$
Naphtalène	22967 ± 7754	1758 ± 448	3.8 ± 0.8	129 ± 75.3	15.4 ± 3.1	14.9 ± 6.7
Acénaphthylène	529 ± 200	80 ± 18	1.1 ± 0.2	14.8 ± 3.9	16.2 ± 3.2	6.3 ± 4.2
Acénaphthène	395 ± 128	62 ± 17	3.3 ± 0.7	30.8 ± 13.2	32.8 ± 6.6	19.1 ± 8.6
Fluorène	945 ± 396	142 ± 42	3.5 ± 0.7	57.5 ± 20.6	51 ± 10.2	3.4 ± 1.6
Phénanthrène	945 ± 396	142 ± 42	3.5 ± 0.7	57.5 ± 20.6	51 ± 10.2	3.4 ± 1.6
Anthracène	5661 ± 2433	782 ± 174	4.4 ± 0.9	71.1 ± 17	68.5 ± 13.7	72.1 ± 33.0
Fluoranthène	1525 ± 702	335 ± 137	46.2 ± 9.2	127.4 ± 53.2	61.3 ± 12.3	54.3 ± 23.4
Pyrène	3005 ± 1305	516 ± 73	18.4 ± 3.7	46.4 ± 10.6	45.9 ± 9.2	48.0 ± 10.6
Benzo(a)anthracène	330 ± 130	56 ± 22	1.2 ± 0.2	9.1 ± 2.2	9.4 ± 1.9	8.8 ± 2.7
Chrysène	683 ± 394	183 ± 40	7.2 ± 1.4	17.6 ± 4.9	15.7 ± 3.1	12.7 ± 1.6
Benzo(b)fluoranthène	1386 ± 472	≤ 5	2 ± 0.4	10.4 ± 3.4	18 ± 3.6	38.7 ± 16.3
Benzo(k)fluoranthène	2605 ± 836	250 ± 63	2.1 ± 0.4	16.5 ± 16.2	21.5 ± 4.3	13.9 ± 1.3
Benzo(a)pyrène	522 ± 182	123 ± 60	1.2 ± 0.2	17.4 ± 4	25.6 ± 5.1	13.0 ± 5.9
Indeno(1,2,3,c,d)pyrène	723 ± 562	99 ± 40	1.1 ± 0.2	3.1 ± 1.2	2.8 ± 0.6	≤ 1.4
Dibenzo(a,h)anthracène	28 ± 12	≤ 5	≤ 1.4	≤ 1.4	2.6 ± 0.5	≤ 1.4
Benzo(g,h,i)pérylène	1366 ± 983	141 ± 52	1.6 ± 0.3	3.9 ± 1.4	3.0 ± 0.6	0.8 ± 0.1
Total ($\mu\text{g} \times \text{g}^{-1}$)	45455	5023	123	605	463	339
$\frac{\mu\text{g} \times \text{g}^{-1}}{100 - \text{cendres}(\%)}$	457	68	3	6	5	9
$\frac{\mu\text{g} \times \text{g}^{-1}}{\text{PCI}(\text{MJ} \times \text{kg}^{-1})}$	1206	196	16	80	20	15

 n : nombre de combustions réalisées, $p < 0.05$

TABLE 5.11 – % en équivalent toxique de Benzo(a)pyrène pour chacun des HAP. Taux d'émission total en équivalent toxique

	Huiles usagées	Boues frites	Boues sèches	Chêne	Hêtre	Schiste
Naphtalène	0.5	0.3	0.0	0.3	0.0	0.1
Acénaphthylène	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Acénaphthène	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1
Fluorène	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0
Phénanthrène	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0
Anthracène	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.4
Fluoranthène	0.3	0.5	5.8	3.3	1.3	2.7
Pyrène	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2
Benzo(a)anthracène	0.7	0.8	1.5	2.3	2.0	4.4
Chrysène	0.1	0.3	0.9	0.5	0.3	0.6
Benzo(b)fluoranthène	2.9	0.0	2.5	2.7	3.9	19.3
Benzo(k)fluoranthène	5.5	3.7	2.6	4.3	4.7	6.9
Benzo(a)pyrène	11.0	18.3	15.0	44.9	55.8	64.7
Indeno(1,2,3,cd)pyrène	75.9	73.7	68.9	40.0	30.5	0.0
Dibenzo(a,h)anthracène	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0
Benzo(g,h,i)peryène	2.9	2.1	2.0	1.0	0.7	0.4
$\sum_i \tau_i \times FET_i$	4764	672	8	39	46	20

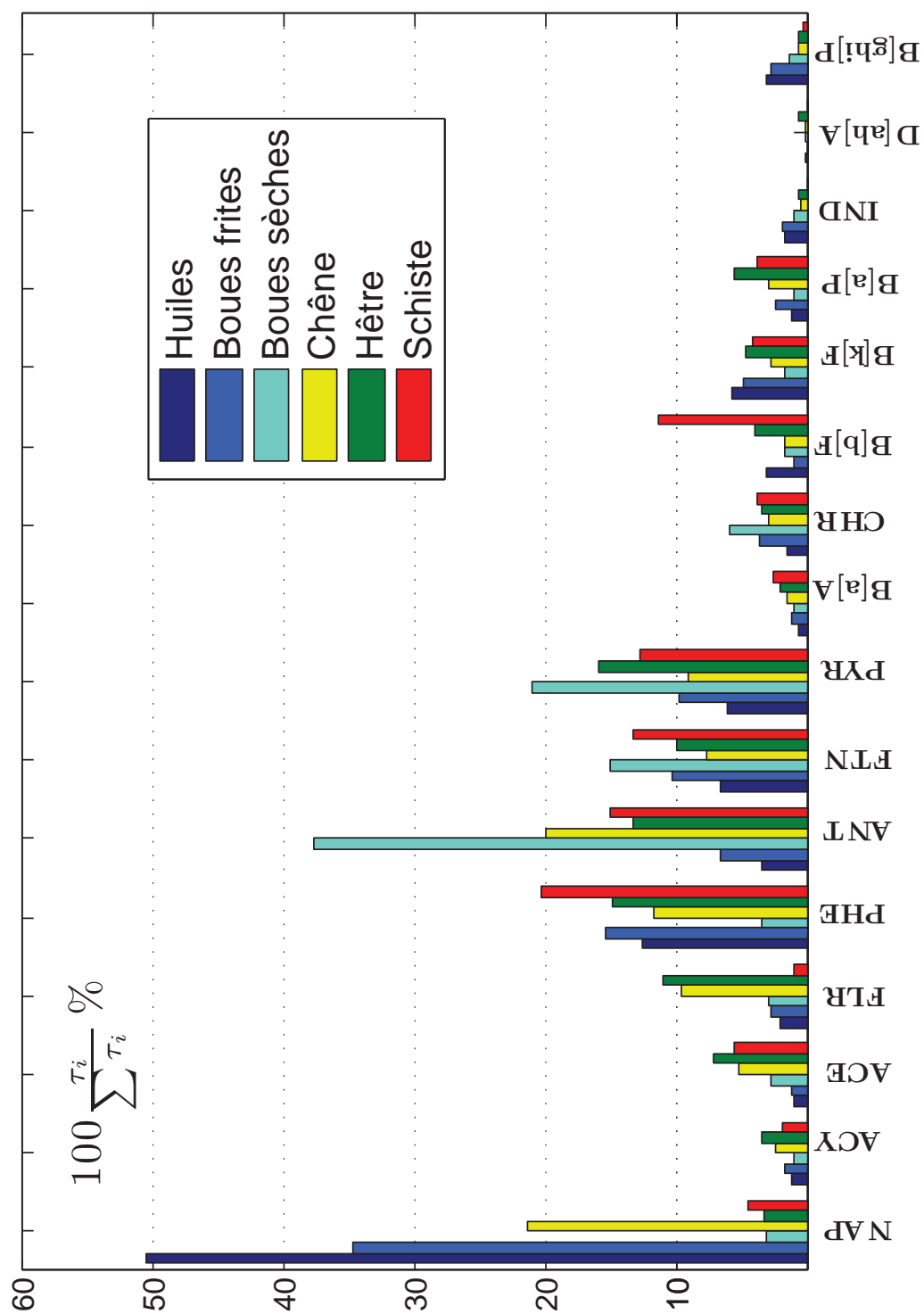


FIGURE 5.6 – Pourcentage des HAP pour chaque combustible

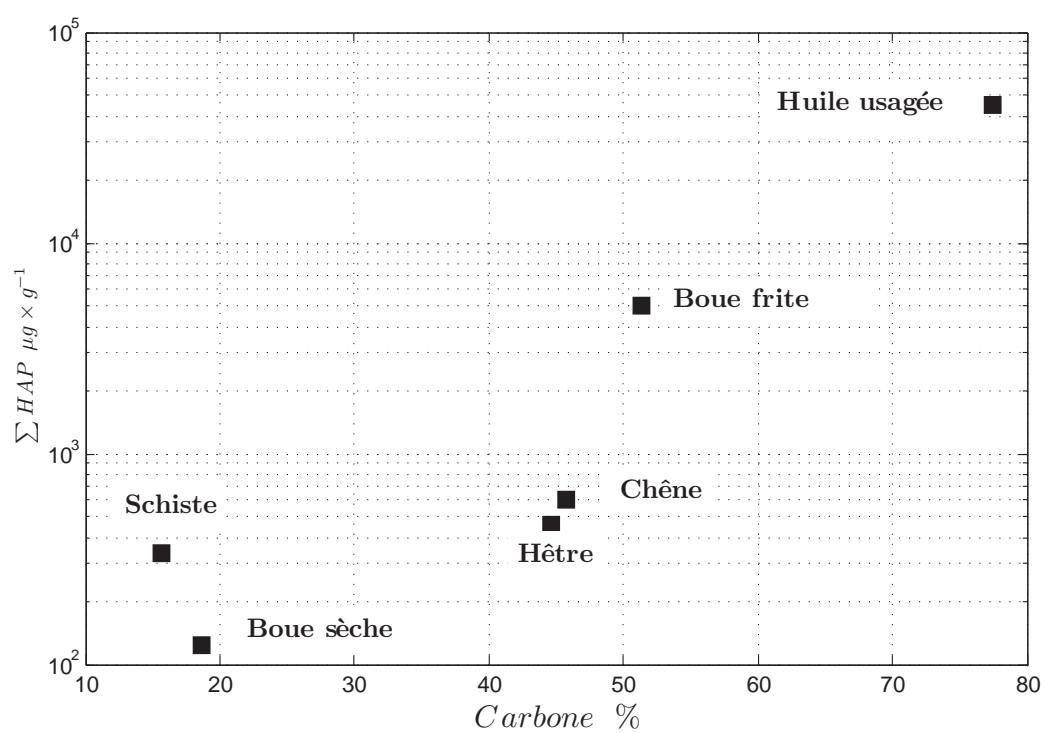


FIGURE 5.7 – Émissions de HAP en fonction de la teneur en carbone du combustible

CONCLUSION GÉNÉRALE

6

SOMMAIRE

6.1	SYNTHÈSE DES RÉSULTATS	107
6.2	PERSPECTIVES	110

6.1 SYNTHÈSE DES RÉSULTATS

Le procédé de friture est une filière innovante, tant au plan énergétique puisqu'elle permet de produire un combustible solide à haut pouvoir calorifique, qu'au plan environnemental et sanitaire.

Ce mémoire a rassemblé des travaux multidisciplinaires relatifs à la valorisation de boues humides par le procédé de friture, en abordant la modélisation des transferts de matière et de chaleur, étape nécessaire dans la démarche de conception d'un procédé, le comportement du procédé vis à vis à la destruction des germes pathogènes et en fournissant quelques éléments de base sur les émissions atmosphériques et leurs impacts environnementaux. Ces éléments vont être indispensables pour l'analyse de cycle de vie du procédé et particulièrement dans la phase d'inventaires des émissions.

Les deux premiers chapitres du mémoire ont rendu compte de la description des mécanismes de transferts de matière et de chaleur et de la modélisation du procédé de friture.

Le premier chapitre a introduit le concept général de la friture et décrit également les différents mécanismes de transport de matière. Deux modèles ont été proposés pour décrire la cinétique de séchage et la cinétique d'imprégnation d'huile. La cinétique de séchage (variation de l'humidité du produit), obtenue à partir de mesures expérimentales de la perte d'eau pendant la friture à des températures variant entre 110°C et 140°C est décrite par un modèle de diffusion. Le coefficient de diffusion de l'eau dans le solide est défini en fonction de la température d'huile et l'humidité initiale du produit. L'estimation des paramètres du modèle est menée par programmation non-linéaire et un ajustement avec les données expérimentales. Les valeurs calculées du coefficient de diffusion varient entre 4.79 jusqu'à 20.5 m^2s^{-1} . Le second modèle décrit l'évolution de l'imprégnation d'huile pendant la friture. Ce modèle est obtenu en supposant que la perte d'eau conduit à la formation de vides qui sont remplacés par l'huile. Il ressort de cette étude que le pouvoir calorifique inférieur varie en fonction de la teneur en eau et de l'imprégnation d'huile selon une loi simple. Le procédé permet de porter le pouvoir calorifique inférieur de 6 MJ/kg jusqu'à 24 MJ/kg. De ce fait, les boues frites présentent un intérêt important en combustion.

Le deuxième chapitre a mis en évidence les échanges d'énergie entre la boue et le bain de friture par un bilan global d'énergie en supposant sa température homogène. Les flux de chaleur considérés sont : le taux de variation de l'énergie interne dans les boues frites, le flux de chaleur évaporatoire, le flux de chaleur convectif à

l'interface du produit avec les huiles de friture, et l'apport de chaleur par advection suite à l'imprégnation des huiles dans la matrice poreuse du produit. La méthode de détermination du coefficient de convection a été effectuée par mesure de température et calcul de la cinétique de friture sur des échantillons de boue cylindrique de faible diamètre (4-12 mm). Les valeurs maximales du coefficient de convection varient entre 900 et 1700 $W m^{-2}K^{-1}$. Les valeurs minimales sont observées au début et à la fin du procédé (100-200 $W m^{-2}K^{-1}$). L'échange convectif à l'interface solide-huile dépend du régime hydrodynamique des huiles de friture autour du produit. Trois régimes peuvent être considérés : régime sans ébullition, régime avec ébullition, et régime avec un faible flux de vaporisation. L'étude a montré que l'échange convectif peut être présenté par une corrélation adimensionnelle par l'intermédiaire d'une relation linéaire qui groupe : le flux de vaporisation normalisé, les caractéristiques thermiques d'huile, et la géométrie de boues.

Le troisième chapitre a exposé les problèmes d'hygiène des boues d'épuration. Dans ce contexte, une étude sur la destruction thermique des micro-organismes est présentée. Tout d'abord, le chapitre introduit une analyse bibliographique sur les risques sanitaires portant sur :

- les différents groupes pathogènes (virus, bactérie, parasites, champignon) ;
- le nombre d'occurrence des micro-organismes issu de différentes saltations d'épuration ;
- et un modèle de calcul de la cinétique de destruction des micro-organismes par voie thermique.

Les données de la température pour chaque procédé sont nécessaires pour analyser la cinétique de destruction thermique des pathogènes.

L'outil développé pour l'étude de la friture est une maquette de laboratoire constituée d'un réacteur en double enveloppe, une pompe à vide, et un système d'acquisition de température. Les conditions de friture ont été choisies afin de fonctionner sous vide (0.6 bar de pression, 95°C en température, 10 ml de boues/400 ml d'huiles). Cette méthodologie a été également appliquée à trois autres procédés de séchage conventionnel : le séchage conductif par agitation, le séchage convectif sur une fine couche de boues en ébullition, et le séchage solaire. Il en ressort que le procédé de friture sous vide permet de produire un combustible solide hygiénisé après friture pendant une durée d'au moins au moins 10 min et pour une température d'ébullition de 80°C.

Le quatrième chapitre esquisse une étude des émissions atmosphérique lors de la combustion des boues frites. L'étude a porté essentiellement sur l'identification et la

quantification de 16 molécules d'hydrocarbures aromatiques polycyclique. Ces molécules sont classées prioritaires par l'EPA compte tenu de leur caractère cancérigène. Ce chapitre inclut une partie bibliographique sur les hydrocarbures incluant leurs caractéristiques physico-chimiques, leur impact cancérigène et leur distribution en phase gazeuse et particulaire. L'étude bibliographique porte aussi sur les différents paramètres de combustions qui influencent la formation de ces polluants, notamment l'impact de la température de combustion, la composition de l'air de combustion et l'influence de l'adjonction de certains additifs chimiques aux combustibles. Les expériences de combustion sont réalisées dans un four tubulaire porté à 850°C. En ce qui concerne l'analyse de HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), un protocole analytique est proposé. La chaîne d'analyse comporte un protocole de prélèvement, d'extraction, et de dosage de HAP. Le dosage et la quantification des molécules sont réalisés dans un chromatographe en phase gazeuse complété par une spectrométrie de masse. Plusieurs biomasses d'origines forestière, industrielle et fossile ont été étudiées parallèlement à la boue frite : boues sèches, huiles usagées, bois et schiste bitumineux. Il ressort de cette étude que les taux d'émissions les plus élevés trouvent leur origine dans la substance huileuse contenue dans les combustibles à savoir les huiles alimentaires usagées, les déchets de boues huileuses et les boues frites. Les émissions issues de la combustion des boues sèches, de schiste bitumineux, de chêne et de hêtre sont globalement dans le même ordre de grandeurs et relativement faibles.

6.2 PERSPECTIVES

L'extension de ce type de procédé à d'autres biomasses humides, représente la principale perspective de ce travail. Le recours aux biomasses est considéré comme un élément essentiel d'une politique énergétique responsable, permettant de réduire la dépendance à l'égard des combustibles fossiles, de diminuer les émissions de gaz à effet de serre et de dissocier les coûts de l'énergie des prix des fossiles. Outre les boues de stations d'épuration urbaine ou industrielle, il existe d'autres déchets organiques produits par les entreprises agroalimentaires telles que les déchets d'abattoir, conserves, protéines, les graisses... Avec le renforcement des textes de loi [1774/2002/CE](#), l'exploitation de ces déchets pour la valorisation matière ou pour l'alimentation devient interdite.

Etant donné le risque sanitaire que pourrait entraîner ces déchets pendant leurs transports ou leur stockage, ces déchets doivent être rapidement désinfectés. Ce type de déchets peut être transformé par le procédé de friture en un combustible solide à fort pouvoir calorifique, hygiénisé, stockable, et transportable sans risque.

Ce mémoire fournit les éléments de base pour évaluer la performance énergétique et environnementale du procédé.

Dans un premier temps, il faudra établir le lien entre les résultats de modélisation des transferts de matière et de chaleur pour calculer la demande d'énergie du procédé. Cette perspective peut être effectuée dans le cadre d'une étude comparative avec un procédé de référence tel que le séchage conventionnel par l'air préchauffé. La conception du procédé permet de considérer plusieurs alternatives énergétiques. Le concept de base est organisé dans deux enceintes successives, à savoir, un réacteur de friture à contact direct avec l'huile caloporteur, suivi d'un séparateur solide-liquide. Comme alternative énergétique, le procédé peut être combiné avec un cycle à compression mécanique de vapeur CMV. L'idée consiste à relever le niveau enthalpique de la vapeur issue du réacteur de friture et à l'utiliser directement dans un échangeur thermique pour relever la température des huiles de friture. Une seconde amélioration peut être envisagée. Un échangeur de chaleur peut être ajouté dans le but de préchauffer la biomasse brute en augmentant sa température de quelques dizaines de degrés avant de l'introduire dans le réacteur de friture. Le procédé de friture offre donc un bénéfice énergétique. Ces avantages ont été évalués par [Peregrina et al. \(2008\)](#) à pression atmosphérique, mais une modélisation du procédé à basse température et à basse pression est indispensable.

Dans un deuxième temps, il sera nécessaire de disposer d'une étude qui revendique les points forts et les points faibles du procédé de friture en termes d'impacts environnementaux. L'analyse de cycle de vie est une technique comptable des impacts sur l'environnement. Le but sera de quantifier les échanges de matière et d'énergie tout le long de la transformation de la biomasse brute en combustible solide, et ensuite tout le long de son utilisation comme combustible industriel. Comme il s'agit d'une technologie totalement différente, le procédé de friture doit être clairement défini pour en faciliter la comparaison avec un procédé de référence. Conformément à la norme ISO 14040 tous les systèmes à comparer y compris le scénario de référence doivent avoir la même unité fonctionnelle :

- valoriser la même quantité de boue ;
- et valoriser la même quantité d'huile usagée.

Parmi les critères à considérer lors de l'ACV, il y a la cohérence entre le procédé de friture et le procédé de référence. Dans le cas où le séchage conventionnel sera choisi comme procédé de référence, il faut affecter au champ d'étude une filière de valorisation ou d'élimination des huiles usagées. Parmi les filières à considérer :

- la régénération par distillation sous vide et finition à l'argile ;
- régénération par contact direct à l'hydrogène ;
- valorisation énergétique en centrale d'enrobage ;
- recyclage en raffinerie.

La filière de valorisation énergétique de boues frites devrait être prise en compte. La filière « combustion » comporte une large base de données incluant la valorisation en cimenterie ou le chauffage urbain. Finalement, afin d'aboutir à une ACV significative, il est indispensable d'étudier plusieurs indicateurs environnementaux, telle que la santé humaine, l'écotoxicité, la consommation des ressources planétaires et le changement climatique.

NOMENCLATURE

a, b, c, d, e	Coefficients de corrélation	
C	Matrice de covariance	
Cal	Valeur calculée	
C_p	Capacité calorifique massique	$Jkg^{-1}K^{-1}$
D	Coefficient de diffusion	m^2s^{-1}
Exp	Valeur expérimentale	
FET	Facteur d'équivalent toxique	
h	Coefficient de convection	$Wm^{-2}K^{-1}$
H	Enthalpie	Jkg^{-1}
IC	Intervalle de confiance	
it	Nombre d'itérations	
$k_{o,w}$	Coefficient de partage octanol-eau	
k_p	Coefficient de partition	
M	Teneur en eau locale	$kg\text{ eau} / kg\text{ de boue frite}$
m	Masse moyenne	kg
N	Population des micro-organismes	
n	Nombre de points expérimentaux	
n_1	Nombre de courbes de friture	
n_2	Nombre de points expérimentaux pour une courbe de friture	
O	Teneur en huile locale	$kg\text{ huile} / kg\text{ de boue frite}$
Ob	fonction objective	
PCS	Pouvoir calorifique inférieur	MJ/kg
PCS	Pouvoir calorifique supérieur	MJ/kg
R	Demi-épaisseur de particules	m
r	Rayon de particules	m
RMS	Valeur du racine des résiduels par somme moyenne	
z	Coefficient de résistance thermique d'un micro-organisme	
S	Surface	m^2
T	Température	$^{\circ}C$
t	Temps	s
$t_{\nu, \frac{\alpha}{2}}$	Valeur de Student	
TSP	Concentration particulaire	$\mu g/m^3$
v	Volume	m^3
ΔH_v	Chaleur latente de vaporisation	MJ/kg

lettres grecques

α	Coefficient de Diffusion thermique	m^2s^{-1}
β	Coefficient de dilatation thermique volumétrique	k^{-1}
λ	Conductivité thermique	$Wm^{-2}k^{-1}$
ν	Viscosité cinématique	m^2s^{-1}
ρ	Masse volumique	kgm^{-3}
τ	Taux d'émission	$\mu g/g$

Indices

0	Valeur initiale
c	Valeur critique
eq	Équilibre
g	gaz
max	Maximum
min	Minimum
o	Huile
p	Phase particulaire
s	Solide
sur	Surface du produit
TEQ	Teneur en équivalent toxique
w	Eau liquide
∞	Huile chauffante
Nombre adimensionnel	
Gr	Nombre de Grashof
Nu	Nombre de Nusselt
Pr	nombre de Prandtl
Ra	Nombre de Rayleigh
ξ	Flux évaporatoire normalisé
$\langle \dots \rangle$	moyenne sur volume
$[\dots]$	Fraction massique $\mu g/ml$

BIBLIOGRAPHIE

- 1774/2002/CE. 2002. Établissement des règles sanitaires applicables aux sous-produits animaux non destinés à la consommation humaine. *Le parlement européen et le conseil de l'union européenne*. (Cité page 112.)
- 2000/76/EC. 2000. Incineration of waste. *Official journal of the european union*, L232, 91,111. (Cité page 83.)
- 2004/107/EC. 2004. Arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Official journal of the european union*, L23. (Cité page 84.)
- 89/369/EEC. 1989. The prevention of air pollution from new municipal waste incineration plants. *Official journal of the european union*, L163, 0032,0036. (Cité page 95.)
- 91/271/EC. 1991. Urban waste-water treatment. *Official journal of the european union*. (Cité page 16.)
- 96/62/EC. 1996. Air quality framework directive. *Official journal of the european union*, L296, 55,63. (Cité pages 83 et 84.)
- Abdul, Ghani Al-Baali, & Mohammed, Farid. 2006. *Sterilization of food in retort pouches*. Springer. Chap. Principles of Thermal Sterilization, pages 25,32. (Cité page 66.)
- Ahlstrom, S. B. 1988. Irradiation of municipal sludge for pathogen control : Why or why not? *Radial. phys. chem.*, 31(1,3), 131,138. (Cité pages 55 et 59.)
- Albert, Bosch, Rosa, M. Pintó, & F. Xavier, Abad. 2006. *Viruses in foods*. Springer. Chap. Survival and Transport of Enteric Viruses in the Environment, pages 151,187. (Cité page 61.)
- Ali-Shtayeh, M. S., Rana, M.F. Jamous, & Abu-Ghdeib, S.I. 1998. Ecology of cycloheximide-resistant fungi in field soils receiving raw city wastewater or normal irrigation water. *Mycopathologia*, 144(1), 39,55. (Cité page 62.)

- Anna, McElhatton, & Richard, J. Marshall. 2006. *Food safety*. Springer. Chap. Food-borne Viruses : An Emerging Risk to Health, pages 202,221. (Cité page 61.)
- Anna, Schnurer, & Johan, Shnurer. 2006. Fungal survival during anaerobic digestion for organic household waste. *Waste manage. (oxford)*, **26**, 1205,1211. (Cité page 62.)
- Ateba, P., & Mittal, G. S. 1994. Dynamics of crust formation and kinetics of quality changes during frying of meatballs. *J. food sci.*, **59**. (Cité page 20.)
- Aurelio, L. M., Enrique, P., Maribel, J. F., Stella, M. A., & Sandra, G. 2004. Multifactorial fungal inactivation combining thermosonication and antimicrobials. *J. food eng.*, **67**, 87,93. (Cité page 60.)
- Baik, O.D., & Mittal, G.S. 2005. Heat and moisture transfer and shrinkage simulation of deep-fat tofu frying. *Food res. int.*, **38**, 183,191. (Cité pages 14, 19, 23 et 31.)
- Baumann, B., & Escher, F. 1995. Mass and heat transfer during deep-fat frying of potato slices-i. rate of drying and oil uptake. *Lebensm. wiss. technol.*, **28**, 395,403. (Cité pages 14, 18, 23, 24 et 34.)
- Björn, Vinnerås. 2007. Comparison of composting, storage and urea treatment for sanitising of faecal matter and manure. *Bioresour. technol.*, **98**, 3317,3321. (Cité pages 55 et 59.)
- Bosch, A., Lucena, F., & Jofre, J. 1986. Fat of human enteric viruses (rotaviruses and enteroviruses) in sewage after primary sedimentation. *Water sci. technol.*, **18**, 1413,1418. (Cité pages 62, 64 et 76.)
- Bourgeois, C. M., Mescle, J. F., & Zucca, J. 1996. *Microbiologie alimentaire*. Aspect microbiologique de la sécurité et de la qualité des aliments, Collection Sciences & Techniques Agroalimentaires, vol. 1. (Cité page 62.)
- Brennan, James, G. 2006. *Food processing handbook*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (Cité pages 56, 60 et 65.)
- Bridge, Cooke WM. 1970. Fungi associated with the activated sludge process of sewage treatment at the lebanon, ohio, sewage treatment plant. *The ohio journal of science*, **70**, 129,146. (Cité pages 75 et 76.)
- Bridge, Cooke WM., & Wesley, O. Pipes. 1968 (May 7-9). The occurrence of fungi in activated sludge. In : 23rd industrial waste conference. (Cité pages 65 et 75.)

- Bryan, M. Jenkins, Daniel Jones, A., Scott, Q. Turn, & Robert, B. Williams. 1996. Particle concentrations, gas-particle partitioning, and species intercorrelations for polycyclic aromatic hydrocarbons (pah) emitted during biomass burning. *Atmos. environ.*, **30**(22), 3825,3835. (Cité pages 84, 90 et 93.)
- Budzaki, S., & Seruga, B. 2005. Determination of convective heat transfer coefficient during frying of potato dough. *J. food eng.*, **66**, 307,314. (Cité page 39.)
- Calvert, J.G., Atkinson, R., Becker, K. H., Kamens, R. M., Seinfeld, J. H., Wallington, T. J., & G., Yarwood. 2002. *The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons*. Oxford University Press, New York, NY, USA. (Cité page 88.)
- Carrère-Gée, Christine. 1999. *Etude du séchage indirect d'une fine couche de boue d'hydroxyde d'aluminium en ébullition, application au cylindre sécheur*. Ph.D. thesis, Centre Energétique et Environnement de l'Ecole Des Mines d'Albi-Carmaux, France. (Cité pages 68, 69 et 79.)
- Catallo, W.J., & Comeaux, J.L. 2008. Reductive hydrothermal treatment of sewage sludge. *Waste manage.*, **28**(11), 2213,2219. (Cité page 17.)
- Chen, Y., & Moreira, R.G. 1997. Modelling of a batch deep-fat frying process for tortilla chips. *Inst. chem. eng.*, **75**, 181,189. (Cité pages 14, 15, 18, 20 et 21.)
- Chiang, P. C., Youa, J. H., Shenq-Chyi, Chang, & Yau-Huei, Weib. 1992. Identification of toxic pah compounds in emitted particulates from incineration of urban solid wastes. *J. hazard. mater.*, **31**, 29,37. (Cité pages xii, 84 et 92.)
- Chun-Teh, Li, Wen-Jhy, Lee, Hsiao-Hsuan, Mi, & Chun-Ching, Su. 1995. Pah emission from the incineration of waste oily sludge and pe plastic mixtures. *The science of the total environment*, **170**, 171,183. (Cité pages 84, 85 et 93.)
- Civello, P. M., Martinez, G. A., Chaves, A. R., & Anon, M. C. 1997. Heat treatments delay ripening and postharvest decay of strawberry fruit. *J. agric. food chem.*, **45**, 4589,4594. (Cité page 66.)
- Clint, Williford, Wei-Yin, Chen, Nazih, K. Shamas, & Lawrence, K. Wang. 2007. *Bio-solids treatment processes*. Vol. 6. Springer. Chap. Lime Stabilization, pages 207,241. (Cité pages 55 et 60.)

- Costa, R. M., Oliveira, F. A. R., Delaney, O., & Gekas, V. 1999. Analysis of the heat transfer coefficient during potato frying. *J. food eng.*, **39**, 293,299. (Cité pages 39 et 50.)
- Dabestani, R., & Ivanov, I. N. 1999. A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Photochem. photobiol.*, **70**(1), 10,34. (Cité pages 88 et 90.)
- Dana, D., & Saguy, I.S. 2006. Review : mechanism of oil uptake during deep-fat frying and the surfactant effect-theory and myth. *Adv. colloid interface sci.*, **128-130**, 267,272. (Cité page 21.)
- Deboosere, N., Legeay, O., Claudrelier, Y., & Lange, M. 2004. Modelling effect of physical and chemical parameters on heat inactivation kinetics of hepatitis a virus in a fruit model system. *Int. j. food microbiol.*, **93**, 73,85. (Cité pages 66 et 77.)
- Denissenko, M. F., Pao, A., Tang, M., & Pfeifer, G. P. 1996. Preferential formation of benzo[a]pyrène adducts at lung cancer mutational hotspots in p53. *Science*, **274**, 430,432. (Cité page 90.)
- Dezhi, S., Xianjin, T., Weixiang, W., Jie, F, Chaofeng, Shen, Murray, B. McBride, & Yingxu, Chen. 2009. Effect of msw source-classified collection on polycyclic aromatic hydrocarbons in residues from full-scale incineration in china. *Water air soil pollut.*, **198**, 347,358. (Cité page 84.)
- Durance, T. D., & Wong, N. S. 1992. Kinetics of thermal inactivation of avidin. *Food res. int.*, **25**, 89,92. (Cité page 65.)
- Efstathios, Z.P., Constantinos, Z. K., & George-John, E. N. 2002. Heat resistance of monascus rubber ascospores isolated from thermally processed green olives of the conservolea variety. *Int. j. food microbiol.*, **76**, 11,18. (Cité pages 66 et 77.)
- Eljarrat, E., Caixach, J., & Rivera, J. 2001. Evaluation of dioxin contamination sewage sludge discharges on coastal sediments from catalonia spain. *Water res.*, **35**, 2799,2803. (Cité page 17.)
- EPA. 1979. *Process design manual for sludge treatment and disposal*. Tech. rept. U. S. Environmental Protection Agency. (Cité pages 17, 55, 56, 59, 60, 61, 62, 63 et 76.)

- EPA. 1984. *Health effects assessment for polycyclic aromatic hydrocarbon (pah)*. Tech. rept. U. S. Environmental Protection Agency. (Cité pages 90 et 91.)
- EPA. 1995. *Process design manual land application of sewage sludge and domestic septage*. Tech. rept. U. S. Environmental Protection Agency. (Cité pages 55 et 59.)
- Eurostat. 2009a (September). *Agricultural use of sewage sludge from urban waste water*. Last update : 3/09/09. Most recent data : 2007. [Link](#). (Cité page 4.)
- Eurostat. 2009b (September). *Agricultural use of sewage sludge from urban waste water*. Last update : 3/09/09. Most recent data : 2007. [Link](#). (Cité page 5.)
- Eurostat. 2009c (September). *Total sewage sludge production from urban waste water*. Last update : 3/09/09. Most recent data : 2007. [Link](#). (Cité page 3.)
- Farid, M. M., & Chen, X. D. 1998. The analysis of heat and mass transfer during frying of food using a moving boundary solution procedure. *Heat mass transfer.*, **34**, 69,77. (Cité page 45.)
- Farkas, B.E., Singh, R.P., & Rumsey, T.R. 1996a. Modeling heat and mass transfer in immersion frying. i. model development. *J. food eng.*, **29**, 211,226. (Cité pages 14, 18 et 39.)
- Farkas, B.E., Singh, R.P., & Rumsey, T.R. 1996b. Modeling heat and mass transfer in immersion frying. ii. model solution and verification. *Int. j. food eng.*, **29**, 227,248. (Cité pages 18, 20 et 42.)
- Fassano, A., & Mancini, A. 2007. A mathematical model for a class of frying processes. *Comput. math. appl.*, **53**, 395,412. (Cité pages 14 et 19.)
- Fassano, A., & Mancini, A. 2008. Modelling the frying of a non-deformable specimen by immersion in edible oil. *Comput. math. appl.*, **55**(2), 149,151. (Cité pages 15 et 19.)
- Ferrasse, Jean-Henry. 2000. *Développement d'outils expérimentaux pour le dimensionnement de procédés de séchage conductif avec agitation : Application à des boues de stations d'épuration urbaines*. Ph.D. thesis, Centre Energétique et Environnement de l'Ecole Des Mines d'Albi-Carmaux, France. (Cité pages 68, 69 et 78.)
- Fresenius, W. 1990. *Technologie des eaux résiduaires : production, collecte, traitement et analyse des eaux résiduaires*. first ed. edn. Springer-Verlag, Paris. (Cité pages 3, 4 et 17.)

- Furness, D.T., Hogget, L.A., & Judd, S.J. 2000. Thermochemical treatment of sewage sludge. *Water environ. j.*, **14**(1), 57,65. (Cité page 17.)
- Fytli, D., & Zabaniotou, A. 2008. Utilization of sewage sludge in eu application of old and new methods. *Renew. sust. energ. rev.*, **12**(1). (Cité pages 4 et 17.)
- Gantzer, C., Gaspard, P., Galvez, L., Huyard, A., Dumouthier, N., & Schwartzbrod, J. 2001. Water resour. *Monitoring of bacterial and parasitological contamination during various treatment of sludge*, **35**, 3763,3770. (Cité pages 64, 75 et 76.)
- Grenier, David. 2006. *Développement du procédé de bi-oleothermie pour le bois de construction : mesure et modélisation des transferts de matière et de chaleur lors des opérations de friture-séchage et de refroidissement-imprégnation*. Ph.D. thesis, Université de Perpignan, France. (Cité pages 6 et 45.)
- Grewal, P. S. 1996. *Rapid oil roasting of coffee beans*. Brevet N° GB2286A. UK. (Cité page 6.)
- Grimmer, G., Brune, H., Dettbarn, G., Jacob, J., Misfeld, J., Mohr, U., Naujaek, K. W., Timm, J., & Wenzel-Hartung, R. 1991. Relevance of polycyclic aromatic hydrocarbons as environmental carcinogens. *Fresenius j. anal. chem.*, **339**, 792,795. (Cité page 84.)
- Guiraud, Joseph Pierre. 2003. *Microbiologie alimentaire*. Dunod, Paris. (Cité pages 56 et 60.)
- Guzmán, C., Jofre, J., Montemayor, M., & Lucena, F. 2007. Occurrence and levels of indicators and selected pathogens in different sludges and biosolids. *J. appl. microbiol.*, **103**(6), 2420,2429. (Cité pages 75 et 76.)
- Hersom, A. C., & Hulland, E. D. 1980. *Canned foods. thermal processing and microbiology*. 7 edn. Edinburgh : Churchill Livingstone. (Cité page 63.)
- Holdsworth, Donald, & Simpson, Ricardo. 2007. *Thermal processing of packaged foods*. Springer. Chap. Kinetics of Thermal Processing, pages 87,122. (Cité page 66.)
- Houillon, G., & Jolliet, O. 2005. Life cycle assessment of processes for the treatment of wastewater urban sludge : energy and global warming analysis. *J. cleanprod.*, **13**, 287,299. (Cité page 17.)

- Hounhouigan, J., Rouzière, A., Noël, J. M., Bricas, N., Marouzé, C., & Raoult-Wack, A. L. 1993. Relance de la filière de production d'huile de coco par la technique de séchage friture. *Pages 121,130 of : Recent progrès en génie des procédés, groupe français du génie des procédés. technique et documentation. lavoisier, cachan*, vol. 11. (Cité page 6.)
- Hubbard, L. J., & Farkas, B. E. 2000. Influence of oil temperature on convective heat transfer during immersion frying. *J. food process. preserv.*, **24**, 143,162. (Cité pages 39 et 47.)
- Ian, L. Pepper, John, P. Brooks, & Charles, P. Gerba. 2006. *Advances in agronomy*. Vol. 90. Elsevier. Chap. Pathogens in Biosolids, pages 1,41. (Cité pages 61 et 62.)
- IAPWS. 1997 (September). *Release on the iapws industrial formulation 1997 for the thermodynamic properties of water and steam*. International Association for the Properties of Water and Steam. (Cité page 43.)
- INERIS. 2000. *Hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant(hap)*. INERIS, Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air. (Cité pages 90 et 91.)
- Irshad, M. Sulaiman, & Vitaliano, Cama. 2006. *Foodborne parasites*. Springer. Chap. The Biology of Giardia Parasites, pages 15,32. (Cité page 63.)
- James, M. Jay, Martin, J. Loessner, & David, A. Golden. 2008a. *Modern food microbiology*. Springer. Chap. Culture, Microscopic, and Sampling Methods, pages 217,240. (Cité pages 61, 62 et 63.)
- James, M. Jay, Martin, J. Loessner, & David, A. Golden. 2008b. *Modern food microbiology*. Springer. Chap. Foodborne Gastroenteritis Caused by Vibrio, Yersinia , and Campylobacter Species, pages 657,678. (Cité pages 61 et 63.)
- Jiayin, Dai, Muqi, Xu, Jiping, Chen, Xiangping, Yang, & Zhenshan, Ke. 2007. Pcd/f, pah and heavy metals in the sewage sludge from six wastewater treatment plants in beijing, china. *Chemosphere*, **66**. (Cité page 84.)
- Jolliet, O., Brent, A., Geedkoop, M., Itsubo, N., Mueller-Wenk, R., Pena, C., Schenk, R., Stewart, M., & Weidema, B. 2003. *Lcia definition study of the setac-uneep, life cycle initiative*. SETAC/UNEP. (Cité pages 83 et 84.)
- Joret, J. C., Block, J. C., Lucena-Gutierrez, F., Schwartzbrod, L., Hugues, B., & Plissier, M. 1980. Virus concentration from secondary wastewater : Comparative study

- between epoxy fiberglass and glass powder adsorbents. *Applied microbiology and biotechnology*. (Cité pages 64 et 76.)
- Khalifi, A., Trouve, G., Delobel, R., & Delfosse, L. 2000. Correlation of co and pah emissions during laboratory-scale incineration of wood waste furnitures. *J. anal. appl. pyrolysis*, 56, 243,262. (Cité pages xii, 84, 92, 93 et 95.)
- Krokida, M. K., Oreopoulou, V., & Maroulis, Z. B. 2000. Water loss and oil aptake as a function of frying time. *J. food eng.*, 44, 39,46. (Cité page 15.)
- Lawrence, K. Wang, Paul, Chen, & Robert, Ziegler. 2007a. *Biosolids treatment processes*. Vol. 6. Springer. Chap. Irradiation and Solid Substances Disinfection, pages 331,351. (Cité pages 55 et 59.)
- Lawrence, K. Wang, Clint, Williford, Wei-Yin, Chen, & Nazih, K. Shammass. 2007b. *Biosolids treatment processes*. Vol. 6. Springer. Chap. Low-Temperature Thermal Treatment Processes, pages 299,329. (Cité pages 56 et 60.)
- Ledesma, E. B., Kalish, M. A., Nelson, P. F., Wornat, M. J., & C., Macki J. 2000. Formation and fate of pah during the pyrolysis and fuel rich combustion of coal primary tar. *Fuel*, 79, 1801,1814. (Cité page 86.)
- Leena, S., Anna, A., Elisabeth, B., Danielsson, T. M. L., & Ann, A. 2004. Bacterial pathogen incidences in sludge from swedish sewage treatment plants. *Water res.*, 38, 1989,1994. (Cité page 76.)
- Liem, D. A., & Van Zorge, J. A. 1995. Dioxins and related compounds status and regulatory aspects. *Environ. sci. and pollut. res.*, 2(1), 46,55. (Cité page 84.)
- Lisse, I., & Raoult-Wack, A. L. 1998. Drying of meat materials (lean and fat) by deep-fat frying in animal fat. *Science des aliments*, 18(4), 423,435. (Cité page 6.)
- Luboschik, Ulrich. 1999. Solar sludge drying based on the ist process. *Renewable energy*, 16, 785,788. (Cité pages 69 et 79.)
- Mackay, D., Shiu, W.Y., & Ma, K.C. 1992. *Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. Vol. 2. Lewis Publishers. (Cité page 88.)
- Malerius, O., & Werther, J. 2003. Modelling the adsorption of mercury in the flue gas of sewage sludge incineration. *Chem. eng. j.*, 96, 197,205. (Cité page 17.)

- Mariscal, M., & Bouchon, P. 2008. Comparison between atmospheric and vacuum frying of apple slices. *Food chem.*, **107**, 1561,1569. (Cité page 67.)
- Marquenie, D., Lammertyn, J., Geeraerd, A. H., Soontjens, C., Van, Impe J. F., Nicolai, B. M., & Michiels, C. W. 2002. Inactivation of conidia of botrytis cinerea and monilinia fructigena using uv-c and heat treatment. *Int. j. food microbiol.*, **74**, 27,35. (Cité pages 66 et 77.)
- Marr, L. C., Kirchstter, T. W., Harley, R. A., Miguel, A. H., Hering, S. V., & Hammond, S. K. 1999. Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions. *Environ. sci. technol.*, **33**(18), 3091,3099. (Cité page 86.)
- Mastral, A. M., & Callén, M. S. 2000. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons (pah) emissions from energy generation. *Environ. sci. technol.*, **34**(15), 3051. (Cité page 86.)
- Mastral, A. M., Callen, M. S., Murillo, R., Garcia, T., & Vinas, M. 1999a. Influence on pah emissions of the air flow in afb coal combustion. *Fuel*, **78**, 1553,1557. (Cité pages 84 et 92.)
- Mastral, A. M., Callen, M. S., Murillo, R., & Garcia, T. 1999b. Organic atmospheric pollutants : polycyclic hydrocarbons from coal atmospheric fluidized bed combustion (afbc). *Global nest : the int. j.*, **1**(2), 111,119. (Cité pages 84 et 92.)
- Mastral, Ana Maria, Marisol, Call, & Ramon, Murillo. 1996. Assessment of pah emissions of coal combustion variables. *Fuel*, **75**(13), 1533,1536. (Cité page 84.)
- Millner, P. D., Marsh, P. B., Snowden, R. B., & Parr, J. F. 1977. Occurrence of aspergillus fumigatus during composting of sewage sludge. *Appl. environ. microbiol.*, **34**. (Cité page 75.)
- Mininni, G., Sbrilli, A., Guerriero, E., & Rotatori, M. 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons formation in sludge incineration by fluidized bed and rotary kiln furnace. *Water, air, and soil pollut.*, **154**, 3,18. (Cité pages 85 et 93.)
- Moore, J. E., & Madden, R. H. 2001. The effect of thermal stress on campylobacter coli. *J. appl. microbiol.*, **89**, 892,899. (Cité pages 67 et 77.)
- Moreira, R.G., Castell-Perez, M.E., & Barrufet, M.A. 1999. *Deep-fat frying fundamental and application*. US Edition, Aspen Publisher, Inc., Maryland. (Cité pages 15, 18 et 23.)

- Moyano, C. P., & Pedreschi, F. 2006. Kinetics of oil uptake during frying of potato slices : Effect of pre-treatments. *Swiss society of food science and technology*, **39**, 285,291. (Cité page 15.)
- Murphy, R. Y., Duncan, L. K., Berrang, M. E., Marcy, J. A., & Wolfe, R. E. 2002a. Thermal inactivation d- and z- values of salmonella and listeria innocua in fully cooked an vacuum packaged chicken breast meat during postcook heat treatment. *Poultry science*, **81**, 1578,1583. (Cité pages 67 et 77.)
- Murphy, R. Y., Duncan, L. K., Johnson, E. R., Davis, M. D., & Smith, J. N. 2002b. Thermal inactivation d- and z- values of salmonella serotypes and listeria innocua in chicken patties, chicken tenders, franks, beef patties, and blended beef and turkey patties. *J. food prot.*, **65**, 53,60. (Cité page 67.)
- Murphy, R. Y., Davidson, M. A., & Marcy, J. A. 2006. Process lethality prediction for eschrichia coli o157 :h7 in raw franks during cooking and fully cooked franks during post-cook pasteurization. *J. food sci.*, **69**, 112,116. (Cité pages 67 et 77.)
- Nackmoon, Sung, & Michael, T. Collins. 1998. Thermal tolerance of mycobacterium paratuberculosis. *Appl. environ. microbiol.*, **64**, 999,1005. (Cité pages 67 et 77.)
- Nazih, K. Shammass, & Lawrence, K. Wang. 2007. *Biosolids treatment processes*. Vol. 6. Springer. Chap. Biosolids Composting, pages 645,687. (Cité pages 55 et 59.)
- Nezih, Kamil Salihoglu, Vedat, Pinarli, & Guray, Salihoglu. 2006. Solar drying in sludge management in turkey. *Renewable energy*, **32**, 1661,1675. (Cité pages 69, 70 et 79.)
- NF-M-03-003. 1994 (Octobre). *Combustibles minéraux solides-détermination du taux de cendres*. (Cité pages 94 et 95.)
- Ngadi, M.O., Watts, K.B., & Correia, L.R. 1996. Finite element method modelling of moisture transfer in chicken drum during deep-fat frying. *J. food eng.*, **32**, 11,20. (Cité pages 14 et 18.)
- Nisbet, Ian C. T., & Lagoy, Petter K. 1992. Toxic equivalency factors (tefs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs). *Regul. toxicol. pharm.*, **16**, 290,300. (Cité pages 90, 91 et 100.)

- Nissen, E., Konig, P., Feinstein, S. M., & Pauli, G. 1996. Inactivation of hepatitis a and other enteroviruses during heat treatment (pasteurization). *Biologicals*, **24**(4), 339,341. (Cité pages 56, 60 et 66.)
- Odabasi, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., Tasdemir, Y., & Holsen, T. M. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in chicao air. *The science of the total environment*, **227**, 57,67. (Cité pages xii, 88 et 89.)
- Pedreschi, F., & Moyano, P. 2005. Oil uptake and texture development in fried potato slices. *J. food eng.*, **70**, 557,563. (Cité pages 14 et 18.)
- Pedreshi, F., Moyano, F., Suntis, N., & Pedreshi, R. 2007. Physical properties of pre-treated potato chips. *J. food eng.*, **79**, 1474,1482. (Cité pages 23, 24 et 31.)
- Peregrina, C., Arlabosse, P., Lecomte, D., & Rudolph, V. 2006a. Life cycle assessment (lca) applied to the design of an innovative drying process for sewage sludge. *Process saf. environ. prot.*, **84**, 270,279. (Cité pages 6 et 23.)
- Peregrina, C. C., Arlabosse, P., Lecomte, D., & Rudolph, V. 2006b. Heat and mass transfer during fry drying of sewage sludge. *Drying technol.*, **24**(7), 797,818. (Cité pages 6, 18, 23, 39, 47 et 67.)
- Peregrina, C. C., Rudolph, V., Lecomte, D., & Arlabosse, P. 2008. Immersion frying for the thermal drying of sewage sludge : an economic assessment. *J. environ. manage.*, **86**(1), 246,261. (Cité pages 6 et 112.)
- Peregrina Cambero, Carlos Alberto. 2005. *Traitement des boues par friture : Des mécanismes physiques à l'éco-conception d'un procédé*. Ph.D. thesis, Centre Energétique et Environnement de l'Ecole Des Mines d'Albi-Carmaux, France. (Cité pages 6, 7, 8, 13, 22, 43 et 44.)
- Quan-Ying, Cai, Ce-Hui, Mo, Qi-Tang, Wu, Qiao-Yun, Zeng, & Athanasios, Katsoyianis. 2007. Occurrence of organic contaminants in sewage sludges from eleven wastewater treatment plants, china. *Chemosphere*, **68**, 1751,1762. (Cité page 84.)
- Rice, P., & Gamble, M.H. 1989. Modelling moisture loss during potato slice frying. *Int. j. food sci. technol.*, **24**, 183,187. (Cité page 21.)
- Roberto, Reinosoa, & Eloy, Becares. 2008. The occurrence of intestinal parasites in swine slurry and their removal in activated sludge plants. *Bioresour. technol.*, **99**(14), 6661,6665. (Cité pages 64, 65 et 75.)

- Rolf, Eliassen, Paul, H. King, & Ray, K. Linsley. 1991. *Wastewater engineering treatment and reuse*. 3 edn. McGraw-Hill New York. (Cité pages 55 et 60.)
- Romdhana, Mohamed Hédi, Ladevie, Bruno, Hamasaid, Anwar, & Lecomte, Didier. 2008a. Energy valorisation of industrial biomass : Using a batch frying process for sewage sludge. In : *2nd international conference of engineering for waste valorisation*. (Cité pages 67 et 68.)
- Romdhana, Mohamed Hédi, Ladevie, Bruno, Hamasaid, Anwar, & Lecomte, Didier. 2008b (September). Fry-drying inactivation of pathogenics populations found in sewage sludge. In : *Ecsm'08 - european conference on sludge management liège, belgium*. (Cité page 56.)
- Romdhana, Mohamed Hédi, Hamasaid, A., Ladevie, B., & Lecomte, D. 2009a. Energy valorization of industrial biomass : Using a batch frying process for sewage sludge. *Bioresour. technol.*, **100**(15), 3740,3744. (Cité page 15.)
- Romdhana, Mohamed Hédi, Lecomte, Didier, Ladevie, Bruno, & Sablayrolles, Caroline. 2009b. Monitoring of pathogenic microorganisms contamination during heat drying process of sewage sludge. *Process saf. environ. prot.*, **87**(6), 377,386. (Cité page 57.)
- Sabine, Gross, & Eleanora, I. Robbins. 2000. Acidophilic and acid-tolerant fungi and yeasts. *Hydrobiologia*, **433**(1,3), 91,109. (Cité page 62.)
- Sagar, M. Goyal. 2007. *Viruses in foods*. Springer. Chap. Human and Animal Viruses in Food (Including Taxonomy of Enteric Viruses), pages 5,42. (Cité pages 62 et 63.)
- Silva, D.P., Rudolph, V., & Taranto, O.P. 2005. The drying of sewage sludge by immersion frying. *Braz. j. chem. eng.*, **22**, 271,276. (Cité pages 13 et 18.)
- Singh, Paul, R, & Heldman, Dennis, R. 2001. *Food engineering*. 3 edn. Food Science and Technology, International Series. (Cité pages 60, 65 et 66.)
- Singh, Satnam, & Vinit, Prakash. 2007. The effect of temperature on pahs emission from incineration of acrylic waste. *Environ. monit. assess.*, **127**, 73,77. (Cité pages xii, 85, 92 et 93.)
- Soontjens, C. D., Holmberg, K., Westerholm, R. N., & Rafter, J. J. 1997. Carcterisation of polycyclic aromatic coumpounds in diesel exhaust particulate extract responsible for aryl hydrocarbon receptor activity. *Atmos. environ.*, **31**(2). (Cité page 84.)

- Sosa-Morales, M.E., Espiritu, R.O., & Velez-Ruiz, J.F. 2006). Mass, thermal and quality aspects of deep-fat frying of pork meat. *J. food eng.*, **77**, 731,738. (Cité pages 23 et 31.)
- Strazynski, Marco, Johannes, Kramer, & Barbara, Becker. 2002. Thermal inactivation of poliovirus type 1 in water, milk and yoghurt. *Int. j. food microbiol.*, **74**, 73,78. (Cité page 66.)
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Stensel, H. D. 2003. *Wastewater engineering treatment and reuse*. 4 edn. McGraw-Hill New York. (Cité pages 4, 17, 59, 61, 62, 63, 64, 75 et 76.)
- Thaddeus, K. G., Malgorzata, K., Ewa, N., Leena, T., Halshka, G., Frances, E. L., & Autumn, S. G. 2008. Occurrence of cryptosporidium and giardia in sewage sludge and solid waste landfill leachate and quantitative comparative analysis of sanitation treatments on pathogen inactivation. *Environ. res.*, **106**, 27,33. (Cité page 75.)
- Totte, A., Diaz, A., Marouze, C., & Raoult-Wack, A.L. 1996. Deep-fat frying of plantain experimental study of solid liquid phase contacting system. *Lebensm. wiss. technol.*, **29**, 599,605. (Cité pages 14 et 18.)
- Tranchant, J. 1995. *Manuel pratique de la chromatographie en phase gazeuse*. Masson, Paris, Milan. (Cité page 97.)
- Ufheil, G., & Escher, F. 1996. Dynamics of oil uptake during deep-fat frying potato slices. *Lebensm. wiss. technol.*, **29**, 640,644. (Cité pages 15 et 21.)
- Vantarakis, A., & Papapetropoulou, M. 1998. Detection of enteroviruses, adenoviruses and hepatitis a viruses in raw sewage and treated effluents by nested-pcr. *Water air soil pollut.*, **114**, 85,93. (Cité pages 61 et 64.)
- Vinit, Prakash, & Satnam, Singh. 2009. Effect of combustion variables on pahs emission from incineration of cellulose waste filters from acrylic industry. *Environ. monit. assess.* (Cité pages 85 et 92.)
- Vitrac, Olivier, & Trystram, Gilles. 2005. A method for time and spatially resolved measurement of convective heat transfer coefficient (h) in complex flows. *Chem. eng. sci.*, **60**, 1219,1236. (Cité pages 14 et 39.)
- Vitrac, Olivier, Trystram, Gilles, & Raoult-Wack, Anne-Lucie. 2003. Continuous measurement of convective heat flux during deep-frying : validation and application to inverse modeling. *J. food eng.*, **60**, 111,124. (Cité pages 39 et 40.)

- Ward, R. L., & Brandon, J. R. 1977 (August). Effect of heat on pathogenic organisms found in wastewater sludge. *Pages 122,134 of : Composting of municipal residues and sludge : National conference.* (Cité pages 63, 66 et 67.)
- Wei, Yu-Ling, & Wu, Chin-Hua. 1997. Pah emissions from fluidized-bed incineration of an industrial sludge. *Air & waste manage. assoc.*, **47**, 953,960. (Cité pages 89 et 92.)
- Werther, J., & Ogada, T. 1999. Sewage sludge combustion. *Prog. energy combust. sci.*, **25**, 55,116. (Cité pages 3, 5, 16, 17, 25, 56, 60 et 83.)
- Whitaker, S. 1977a. *Fundamental principles of heat transfer*. New York, USA : Pergamon Press. (Cité page 50.)
- Whitaker, S. 1977b. Simultaneous heat, mass and momentum transfer in porous media : a theory of drying. *Advances in heat transfer*, **13**, 119,202. (Cité page 42.)
- White, P. A. 2002. The genotoxicity of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in complex mixtures. *Mutation research/genetic toxicology and environmental mutagenesis*, **515**, 85,98. (Cité page 90.)
- Williams, F. P., & Hurst, C. J. 1988. Detection of environmental viruses in sludge : enhancement of enterovirus plaque assay filters with 5 – iodo – 2' deoxyuridine and comparison to adenovirus and coliphages titers. *Water resour.*, **7**, 847,851. (Cité pages 64 et 76.)
- Wéry, N., Lhoutellier, C., Ducray, F., Delgenèse, J. F., & Godon, J. J. 2008. Behavior of pathogenic and indicator bacteria during urban wastewater treatment and sludge composting, as revealed by quantitative pcr. *Water res.*, **42**, 53,62. (Cité page 76.)
- Xiaofang, You. 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbon (pah) emission from co-firing municipal solid waste (msw) and coal in a fluidized bed incinerator. *Waste manage. (oxford)*, **28**, 1543,1551. (Cité page 93.)
- Yamasaki, H, Iroyasu, Kazuhiko, Kuwata, & Hiroko, Miyamoto. 1982. Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. sci. technol.*, **16**(4), 189,194. (Cité page 90.)
- Yamsaengsung, R., & Moreira, R.G. 2002. Modelling the transport phenomena and structural changes during deep fat frying. part i : model development. *J. food eng.*, **53**, 1,10. (Cité pages 14 et 18.)

- Yan, Jian-hua, You, Xiao-fang, Li, Xiao-dong, Ni, Ming-jiang, Yin, Xue-feng, & Cen, Ke-fa. 2004. Performance of pahs emission from bituminous coal combustion. *J. zhejiang univ. sci.*, 5(12), 1554,1564. (Cité pages xii, 84, 92, 93 et 95.)
- Yingjun, Chen, Xinhui, Bi, Bixian, Mai, Guoying, Sheng, & Jiamo, Fu. 2004. Emission characterization of particulate/gaseous phases and size association for polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustion. *Fuel*, 83. (Cité page 90.)
- Ynes, R. Ortega. 2006. *Foodborne parasites*. Springer. Chap. Food-Borne Nematode Infections, pages 135,160. (Cité page 62.)
- Zenker, M., Heinz, V., & Knorr, D. 2003. Application of ultrasound-assisted thermal processing for preservation and quality retention of liquid foods. *J. food prot.*, 26, 1642,1649. (Cité pages 56 et 60.)

Titre Conception, modélisation et évaluation environnementale d'un procédé de valorisation de boues organiques en combustibles solides

Résumé Le procédé de friture utilise les huiles usagées comme fluide de chauffe pour sécher les boues humides par contact direct tout en incorporant une fraction. Le produit obtenu est un combustible solide à fort pouvoir calorifique, hygiénisé, stockable et transportable sans risque. Une étude expérimentale et théorique a permis d'apporter les éléments nécessaires à la conception du procédé, tant sur le plan énergétique que sur les plans environnemental et sanitaire. Un modèle de cinétique de friture, est proposé pour le séchage et la dynamique d'absorption d'huile, basé sur une loi de diffusion de l'eau dans la boue et un remplacement de l'eau par l'huile volume pour volume. Le modèle est ajusté aux données expérimentales obtenues par méthode gravimétrique sur des cylindres de boues (4-12 mm). Les températures employées varient entre 110°C et 140°C. Le temps de séchage, compris entre 10 et 20 min est réalisable dans une unité de séchage en continu. Un bilan d'énergie a permis de déterminer l'évolution du coefficient de transfert convectif en mettant en évidence trois phases successives. Une corrélation adimensionnelle est proposée, regroupe le flux évaporatoire normé, les caractéristiques thermiques d'huile et la géométrie de la boue. Une étude de la cinétique de destruction thermique des micro-organismes pathogènes a permis de construire un modèle estimant le temps de friture nécessaire pour hygiéniser une boue dont la température est connue dans le temps. Les conditions de friture sous vide à une température d'ébullition de 80°C ont été étudiées et comparées à d'autres procédés de séchage. Enfin, pour évaluer l'insertion du procédé dans une filière de valorisation énergétique par combustion, une étude expérimentale des émissions atmosphériques a été réalisée pour une combustion en lit fixe (850°C). Une attention particulière a été accordée aux émissions des hydrocarbures aromatiques polycycliques vu leurs impacts cancérogènes pour la santé humaine et leur toxicité pour les écosystèmes. Les résultats ont montrés que les émissions de boues frites sont d'environ 5000 $\mu\text{g g}^{-1}$ soit 10 fois plus importantes que celles du bois et 10 fois moins importantes que celles des huiles usagées.

Mots-clés Transferts de chaleur et de matière, Friture, Séchage, Hygiène, Hydrocarbures Aromatique Polycycliques, boue, micro-organisme

Title Design, modeling and environmental assessment of the organic sludge valorization into solid fuels

Abstract Fry-drying is an alternative for heat and mass transfer intensification. The process re-uses waste oil as a heating medium for drying by contact with the wet sludge. The fry-dried product is a granular solid fuel with high heating value. The product is sterile, stored, and transported safely. Experimental procedure and theoretical investigation have to provide basic information for the process design, in terms of energy and environment. A kinetic model of frying is proposed for water loss and oil intake. The model has been fitted to the data obtained by a weighing method on sludge cylinders (4-12 mm diameter) at an oil temperature ranging from 110°C to 140°C. The drying time between 10 and 20 min is effective in a continuous dryer. The global energy balance has enabled the calculation of a convective heat transfer coefficient. The results show that convection is boiling flow dependent. The study suggests a dimensionless correlation involving the normalized boiling flux, thermal oil property, and the sludge size. An estimation of kinetics of thermal destruction of pathogens during vacuum frying (80°C boiling point) was made. The calculations were compared with the current thermal dryer performance. Finally, to evaluate the integration of the process in a sequence of energy recovery by combustion, an experimental study of air emissions was achieved for fixed-bed combustion (850°C). Particularly, the chemical characterization was focused on the 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons a group of highly classified carcinogens. The results showed that emissions of fry-dried sludge are approximately 5000 $\mu\text{g g}^{-1}$ thus 10 times higher than those of wood and 10 times smaller than those of oils.

Keywords Heat and mass transfer, frying, drying, human health, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Sludge, Micro-organism